N° d'ordre : 71

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Georges BOCQUET
Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude Physicochimique de la Phénil-2-Hydroxy-8-Quinoléine et de ses Chélates

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Février 1954, devant la Commission d'examen

JURY :	MM. M. PRETTRE	Président
	R. PÂRIS	Membres du Jury
	J. COLONGE	

1954

N° d'ordre : 7I.

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Georges BOCQUET

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

Licencié ès Sciences.

----ooOoo----

PREMIERE THESE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE LA PHENYL-2-HYDROXY-8-QUINOLEINE ET DE SES CHELATES.

----ooOoo----

DEUXIEME THESE.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTÉ.

----ooOoo----

Soutenues le 10 FEVRIER 1954 devant la Commission d'examen:

M.M.	M. PRETTRE	Président
	R. PÂRIS J. COLONGE	Membres du Jury.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER, L.

MM. SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN
De LARAMBERGUE.

Doyen.

M. DOUIN.

Assesseur.

M. EYRAUD,

Professeurs.

MM.	LONGCHAMBON,	Minéralogie.
	DOUIN,	Botanique.
	DEJARDIN,	Physique Générale.
	SOLLAUD,	Zoologie.
	THIBAUD,	Physique atomique.
	EYRAUD,	Calcul différentiel et intégral.
	THORAL,	Géologie.
	DOEUVRE,	Chimie Organique.
	CORDIER,	Physiologie.
	PRETTRE,	Chimie industrielle.
	KÜHNER,	Botanique.
	COURTY,	Chimie-Physique.
	MALECOT,	Mécanique rationnelle.
	PÂRIS,	Chimie Minérale.
	AUMERAS,	Chimie.
	BERNARD,	Physique.
	VIRET,	Géologie.
	COLONGE,	Chimie.
	MEUNIER, P.	Chimie biologique.
	JANIN,	Physique.

Maître de Conférences honoraire.

M. MOURIER des GAYETS.

Maîtres de Conférences.

MM.	MOUSSA,	Physique.
	NIGON,	Zoologie.
	MENTZER,	Chimie biologique.
	WAUTIER,	Zoologie.
	BRACONNIER,	Mathématiques.
	CUEILLERON,	Chimie.
	SCHNELL,	Botanique.

Chargés de cours complémentaires.

MM.	DUFAY,	Astronomie et Physique supérieure.
	PIERRON,	Chimie.
	GARRIGUES,	Botanique.
Mme	FIASSON,	Zoologie.
MM.	GAUTHIER, H.	Géologie.
	MESNARD,	Physique.
	PENNANEAC'H,	Mathématiques.
	GAUTHIER, J.	Chimie.
	STRIFFLING,	Météorologie.
	PELLETIER,	Géologie.
	MAZENOT,	Géologie.
	MURET,	Botanique.
	FIASSON,	Zoologie.
	TRANCHAT,	Physique.

Secrétaire.

M. ROUX.

A MON PERE.

Témoignage de ma reconnaissance

et de mon affection.

A MA FEMME.

A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur René PÂRIS.

Hommage respectueux et reconnaissant.

INTRODUCTION.

----=ooOoo=----

L'intérêt de l'oxine (hydroxy-8-quinoléine)* comme "agent de chélation" (produit susceptible de former avec certains cations ou anions des"complexes internes" ou "chélates") n'est plus à démontrer : le volume de la littérature chimique concernant ce composé est significatif. Mais, si l'examen de ces travaux met bien en relief les intéressantes propriétés de cette molécule particulière, il en montre également les inconvénients et les insuffisances; nous voulons parler surtout du manque de sélectivité, et naturellement , de spécificité.

Aussi, n'est-il pas étonnant que des travaux en nombre croissant soient consacrés d'une façon générale à l'amélioration des réactifs organiques, et en particulier à l'étude des molécules analogues à l'oxine - entre autres, des dérivés substitués. Nous donnerons au chapitre I un aperçu de ce qui a été fait jusqu'ici sur ces dérivés substitués. Remarquons dès maintenant que, dans l' ensemble, les résultats obtenus n'ont pas été très concluants. Il faut cependant noter quelques exceptions encourageantes : la plus remarquable est celle, bien connue, de la méthyl-2-oxine ; pour ce dérivé, la substitution d'un groupement méthyle en α de l'atome d'azote a, entre autres conséquences, celle d'empêcher la formation d'un chélate avec Al^{3+}.

Ayant décidé d'apporter notre contribution à la connaissance des oxines, dans l'espoir que de l'ensemble des résultats pourraient se dégager des idées directrices, nous avions le choix entre deux solutions : soit, comme l'ont fait certains auteurs, étudier simultanément et de façon assez superficielle une série de divers dérivés, soit nous limiter à une étude plus approfondie d'un seul dérivé - ce que nous avons fait.

Dans le choix de la substitution sur le noyau de l'oxine, nous avons donné la préférence

- à un radical hydrocarboné, qui n'introduit pas de nouvelle fonction dans la molécule.

---

* Tout au long de ce travail nous emploierons le mot "oxine" pour "hydroxy-8-quinoléine".

- au groupement phényle en raison de ses propriétés particulières,

- à la position 2 (ou α) pour les raisons, d'ordre stérique, indiquées plus haut.

Le produit étudié sera donc la phényl-2-hydroxy-8-quinoléine ou phényl-2-oxine. Bien entendu, il sera intéressant de confronter les résultats avec ceux obtenus déjà (en particulier par BORREL & PÂRIS (I),(2),(3),(4)) pour l'oxine et la méthyl-2-oxine.

Même pour un sujet bien déterminé on peut envisager des études bien différentes, soit essentiellement pratiques, axées sur les applications, soit de caractère plus spéculatif. Il est bien évident que ces deux tendances ne sont pas opposées, mais complémentaires, et qu'à ne sacrifier exclusivement à aucune, on n'encourt pas le risque d'être inutile aux deux. Nous avons donc cherché à réaliser un travail expérimental qui puisse être utile dans l'un et l'autre sens.

Ceci ne constitue pas un programme bien limitatif. Pour notre part, nous nous en sommes tenu à quelques applications des techniques physicochimiques suivantes :

Potentiométrie	(Chapitre III),
Thermogravimétrie	(Chapitre IV),
Polarographie	(Chapitre V),
Spectrophotométrie	(Chapitre VI).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur R. PÂRIS. Exprimer à mon Maître ma reconnaissance pour l'attention et la patiente bienveillance dont j'ai constamment bénéficié de sa part, est un devoir agréable dont je crains pourtant de m'acquitter fort mal.

L'appui financier de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine a permis la poursuite de ces recherches. Je tiens à remercier spécialement Monsieur Ch. LONG, Directeur au Service Général des Recherches de cette Société, pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail.

Enfin, qu'il me soit permis d'exprimer ici ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, qui a bien voulu accepter de présider mon Jury de thèse ; et à Monsieur le Professeur J. COLONGE dont j'ai eu l'occasion de mettre à contribution la haute compétence et qui a bien voulu examiner ce travail.

CHAPITRE I.

----=ooOoo=----

GENERALITES SUR LES DERIVES SUBSTITUES DE L'OXINE.

Afin de replacer la phényl-2-oxine dans son cadre, nous ferons une brève revue :

Iº/ Des travaux antérieurs concernant les dérivés substitués de l'oxine;

2º/ Des méthodes analytiques utilisant l'oxine et ses dérivés.

I. - LES DERIVES SUBSTITUES DE L'OXINE.

R. BERG, le premier spécialiste de l'oxine (5), fut également le premier à constater que celle-ci est un réactif général de précipitation manquant totalement de spécificité, et à essayer (6) par différentes substitutions, d'en améliorer les propriétés.

Depuis, différents auteurs, entre autres MATSUMARA (7) et GOSH (8) et leurs collaborateurs, ont préparé un bon nombre de ces dérivés portant diverses substitutions (OH, NH_2, NO, NO_2, SO_3H, COOH, Cl, Br, I, R-N=N, etc....), le plus souvent en position 5 ou 7. Si les dérivés halogénés (9),(IO) semblent avoir connu une faveur spéciale du fait de leurs propriétés antiseptiques (certains ont été utilisés sous diverses dénominations : vioforme, diiodoquin, yatren, etc...), bien d'autres ont été également préparés dans l'espoir d'obtenir des produits bactériostatiques intéressants. Ainsi, toute une série d'azo-dérivés ont été étudiés à ce point de vue par SHREVE & BENNETT (11) et divers dérivés par ALBERT et ses collaborateurs (I2). Si ces travaux intéressent surtout la biologie, on ne peut cependant établir entre eux et ceux concernant plus directement la connaissance et l'utilisation des chélates de séparation bien nette. On peut en effet penser (I3) que l'action biochimique de ces dérivés est en relation avec leur faculté de former des complexes internes avec les traces métalliques, et un certain nombre de recherches (I4) ont été orientées en ce sens.

Les travaux ayant trait plus spécialement aux dérivés de l'oxine comme réactifs analytiques concernent également des substitutions très diverses. GUTZEIT & MONNIER (I5), puis BOYD, DEGERING et SHREVE (I6) ont spécialement étudié les azo-dérivés (cf. également FRESENIUS (I7)) ; MOLLAND (I8) a proposé quelques applications de divers composés, en particulier d'acides oxine-sulfoniques-5. Certains dérivés halogénés ont également été utilisés à des fins analytiques : la dichloro-5-7-oxine pour certaines terres rares (20), la dibromo-5-7-oxine pour Cu, Fe et Ti (5),(I9), pour Ga (2I) et pour V (22), la dibromo-2-5-oxine pour Tl (23) et l'acide iodo-7-oxine sulfonique -5 ("Ferron") pour Fe (24).

Si l'on se limite maintenant aux oxines substituées uniquement par des radicaux hydrocarbonés, on trouve des renseignements sur la préparation d'un certain nombre de dérivés : phényl-7 (25), benzyl-7 (26), allyl-7 (27), phényl-5 (25), benzyl-5 (28), plusieurs alcoyl-5 (29) et diverses méthyloxines : méthyl-6 (30),(3I),(32) intéressante par ses propriétés antiseptiques (33), méthyl-7 et méthyl-5 (32) , méthyl-4 (34), méthyl-2 (35),(36),(37),(38) et diméthyl-2-4 (39).Mais tous ces produits n'ont pas été essayés en tant que réactifs analytiques. Par contre, de telles études ont été faites pour la méthyl-5-oxine par A.M. SA (40),(4I) et pour la méthyl-2-oxine par MERRITT et WALKER (42).

Dans l'ensemble, les résultats n'ont pas été concluants du point de vue qui nous intéresse. "De nombreux dérivés de l'oxine ont été étudiés comme réactifs analytiques. En général, ils ne jouissent pas de propriétés remarquables qui puissent leur conférer un intérêt spécial en analyse gravimétrique ou volumétrique" (FLAGG (43),p.I88).

Seule, la méthyl-2-oxine possédait un avantage bien défini: ne pas précipiter l'aluminium. Ce fait a été à l'origine d'un certain nombre de travaux : divers dérivés 2-substitués ont été préparés(44), (45) et étudiés (44),(46),(47),(48) principalement par J.P. PHILLIPS et ses collaborateurs. Ces études, en particulier la comparaison de la méthyl-2-oxine avec des méthyloxines diversement substituées (méthyl-3 (49), méthyl-4 (46),(47), méthyl-5, -6 et -7 (44), diméthyl-2-3 (49), 2-4 (46),(47), et 3-4 (46)) montrent l'intérêt d'une substitution en α de l'atome d'azote et incitent à étudier de plus près les dérivés 2-substitués de l'oxine.

II. - REVUE DES METHODES ANALYTIQUES UTILISANT L'OXINE ET SES DERIVES.

L'oxine et ses dérivés offrent de nombreuses possibilités en chimie analytique. Les méthodes variées dont on dispose pour doser des ions métalliques,en séparant ou non le précipité, sont exposées en détail dans plusieurs ouvrages, principalement dans "Organic Reagents" de J.F. FLAGG (43). Etant donné que ces méthodes sont susceptibles d'être appliquées à la phényl-2-oxine, il nous a paru utile de les passer en revue en complétant les données rassemblées dans ces ouvrages. Ces méthodes seront rangées sous les quatre rubriques : gravimétrie, volumétrie, colorimétrie et polarographie.

A - Méthodes gravimétriques.

a) Les modes opératoires de précipitation ont été abondamment décrits dans la littérature. Signalons un progrès récent : la précipitation en présence de complexons (Dosage de W et Mo; précipitation par l'oxine en présence d'acide éthylènediamine tétraacétique ou "Trilon B" (76)).

Une fois séparés, les précipités peuvent être pesés hydratés ou anhydres ; il est alors indispensable de connaître la composition des complexes et leur stabilité à la chaleur. De telles données, qui s'obtiennent aisément par analyse thermogravimétrique, ont été publiées par BORREL & PÂRIS (I),(2),(4) pour les oxinates et méthyl-2-oxinates. Nous donnerons au chapitre IV celles concernant les phényl-2-oxinates.

b) On peut aussi peser le résidu d'oxyde après destruction de la partie organique par pyrogénation ou par oxydation. Cette manière d'opérer peut être utile dans certains cas, par exemple si la composition du complexe est incertaine.

On a ainsi un moyen de dosage d'un certain nombre d'ions métalliques, sous réserve que la précipitation soit complète, ce qui exige la connaissance et le contrôle des conditions de pH (voir chapitre III). Naturellement, l'opération inverse est possible, qui consiste à doser gravimétriquement l'oxine elle-même à l'aide d'un réactif donnant avec celle-ci un complexe insoluble, de poids moléculaire le plus élevé possible. CASTIGLIONI (50) emploie à cet effet, l'acide silicotungstique.

B - Méthodes volumétriques.

Iº/ Acidimétrie.

Le dosage de certain cations (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, et Cu^{2+}(5I) Al^{3+}, Ga^{3+} et In^{3+} (II7)) a été fait à l'aide de l'acidité libérée par la réaction sur l'oxine :

$$Me^{n+} + n\ HOx \longrightarrow MeOx_n + n\ H^+.$$

L'oxine elle-même peut être titrée directement par l'acide perchlorique, en présence de violet cristal comme indicateur, ou par potentiométrie, si l'on opère en milieu acide acétique glacial (II8).

2º/ Bromatométrie.

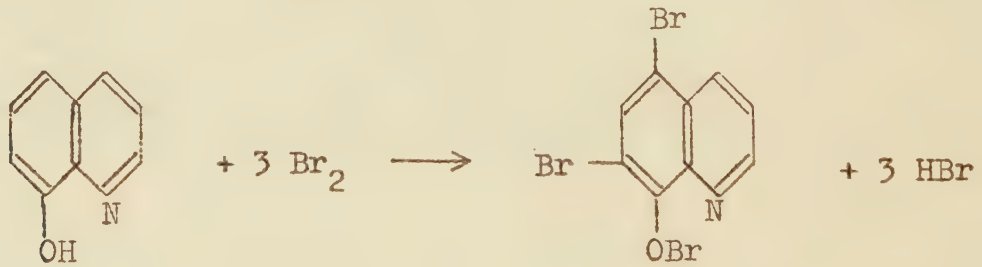
La méthode classique couramment appliquée à l'oxine et aux oxinates depuis les travaux de BERG (52) consiste à former la dibromo-5-7-oxine et à titrer par iodométrie l'excès de brome (voir (53);FLAGG loc.cit. (43) p. 87-9, I60-I; G. CHARLOT & D. BEZIER (54)).

Différents auteurs ont apporté des perfectionnements ou des modifications.

FLECK, GREENANE & WARD (55) ajoutent I5 ml. de CS_2 avant l'addition de KI, ceci afin d'éviter la précipitation d'un produit brun gênant qui serait de l'iode ou un dérivé polyiodé de la dibromo-5-7-oxine.

POETHKE (56) conseille de titrer l'excès de brome en retour non par iodométrie, mais par As_2O_3 en présence d'un indicateur (p-éthoxychrysoïdine ou Brillant Carmoisine).

Une difficulté provient de la volatilité du brome, qui oblige à prendre des précautions pour éviter les pertes (57). CASTIGLIONI (58) préfère chasser l'excès de brome par un courant d'air et titrer l'acidité libérée par la réaction :



Le dosage bromatométrique direct est possible :

soit en présence d'indicateur approprié : carmin d'indigo (59), α-naphtoflavone (60), ou certains azo-dérivés de l'oxine (61); soit par potentiométrie (62),(78); soit par ampérométrie (63); soit enfin, par coulométrie (64), le brome nécessaire étant produit électrolytiquement la bromuration de chaque mole d'oxine nécessite 4 faradays.

Un procédé analogue à la bromatométrie, basé sur la formation d'une diiodo-5-7-oxine, a été essayé sans succès (65),(78). Par contre, selon GENGRINOVICH (66), l'emploi du chlorure d'iode présenterait sur la bromatométrie certains avantages, dont une sensibilité plus grande.

3º/ Oxydimétrie.

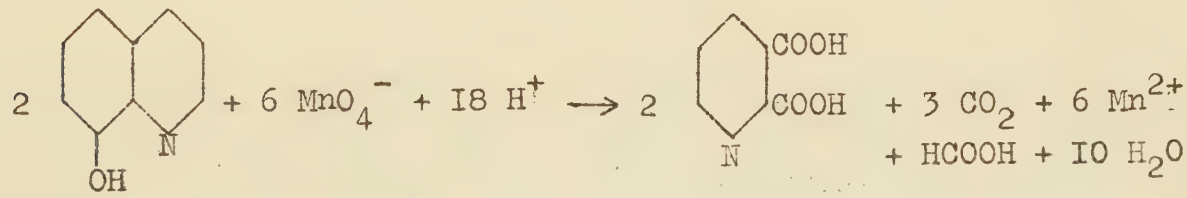
On oxyde la partie organique du chélate et titre en retour l'excès d'oxydant.

- a) Oxydation par les sels cériques. (Cératométrie).

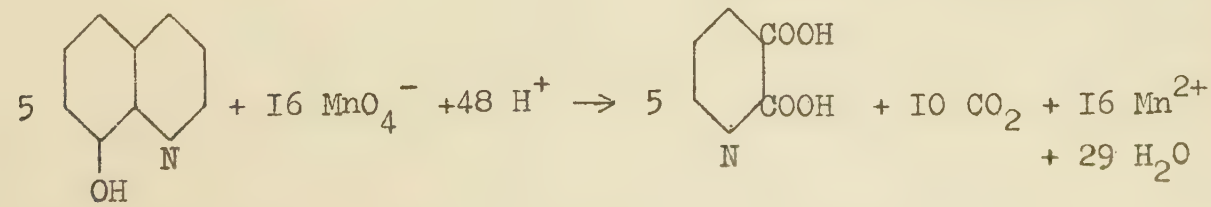
On emploie l'hexanitratocérate d'ammonium en milieu perchlorique et titre l'excès par Fe^{2+} en présence d'o-phénanthroline ferreuse ou par l'oxalate de Na en présence de sétopaline C (67),(68),(69). Le dosage, empirique plutôt que stoechiométrique, consomme 29,8 équivalents de cérate par mole d'oxine.

- b) Manganimétrie.

L'oxydation est plus ou moins complète selon les conditions opératoires, et il semble difficile de proposer une équation réactionnelle qui ne soit pas empirique. RASKIN (70) admettait la réaction:



PHILLIPS & O'HARA (71) ont repris l'étude du procédé et observé que le dosage, quoique empirique, était stoechiométrique selon l'équation :



(soit 3,2 moles de permanganate par mole d'oxine, proportion déjà indiquée par HOUGH & FICKLEN (72)), si l'on respectait certaines conditions quant à la quantité de réactif et la durée de la réaction. Ces auteurs ont obtenu de meilleurs résultats dans le cas de la méthyl-2-oxine.

- c) Percuprimétrie.

BECK (73) a appliqué au dosage de l'oxine, entre autres, les propriétés oxydantes d'un nouveau composé $K_7 [Cu(IO_6)_2]$ dans lequel le cuivre serait trivalent.

4º/ Signalons enfin que le dosage volumétrique direct par une solution titrée d'oxine est possible

- soit par ampérométrie (74),(75),
- soit par mesure de l'intensité de courant d'un oscillateur à haute fréquence (77).

Sans vouloir méconnaître les avantages et les possibilités de ces méthodes volumétriques, il ne nous était pas nécessaire d'en vérifier l'application à la phényl-2-oxine. D'ailleurs cela a été fait récemment, en ce qui concerne la bromatométrie, pour divers dérivés dont la phényl-2-oxine, par PHILLIPS, EMERY & PRICE (78). D'autres possibilités nous sont en effet offertes par les méthodes colorimétriques et polarographiques.

C - Méthodes colorimétriques.

La colorimétrie et la spectrophotométrie offrent l'avantage d'une très grande sensibilité. On peut opérer de différentes façons :

1) Colorimétrie directe des précipités.

On compare l'absorption de la solution à celles de solutions connues du même précipité. On a dosé ainsi Al (79),(80),(8I), (82),(83); In (84); Ga, Tl (85); V (83),(86), et un certain nombre d'autres métaux (8I),(83),(87). Ga a aussi été dosé par fluorimétrie (88).

En général, la méthode employée comporte une séparation par extraction, au pH convenable, du métal à doser, à l'aide du réactif en solution dans un solvant non miscible (par exemple le chloroforme) (89), cf. (43) p. 47.

2) Colorimétrie du réactif.

On peut précipiter par un excès de réactif et mesurer l'absorption du réactif non combiné (72), ou dissoudre le précipité dans HCl et mesurer l'absorption du réactif libéré en milieu acide (79), (90) : la même courbe d'étalonnage peut alors servir pour les chélates de différents métaux.

3) Colorimétrie après formation d'un complexe soluble.

Comme réactifs pour obtenir une coloration avec l'oxine, on a utilisé :

- l'acide phosphomolybdique, plus du tungstate de soude(53), (9I). Coloration bleue.

- l'acide sulfanilique diazoté (53),(92),(93).

- les sels ferriques : Fe^{3+} donne avec l'oxine ou ses dérivés, à pH convenable, un complexe soluble vert foncé. Cette coloration a permis de doser l'oxine ou ses dérivés (I8a),(94),(95),(96) ou les oxinates (53),(67),(93). Bien entendu, Fe^{3+} peut être dosé directement (sans précipitation préalable)(96),(97).

D - Polarographie.

Tout comme la spectrophotométrie, la polarographie peut fournir un moyen de dosage à l'aide de l'oxine ou de ses dérivés dont un avantage est la grande sensibilité. Aussi nous sommes-nous attaché plus spécialement à l'application de ces deux techniques à la phényl-2-oxine ; d'autant plus que leur intérêt n'est pas limité aux dosages qu'elles permettent. L'examen des spectres d'absorption sera fait au chapitre VI ; la polarographie de la phényl-2-oxine fera l'objet du chapitre V.

Signalons enfin quelques applications récentes de la chromatographie : séparation chromatographique d'oxinates sur colonne de silice (98) ; séparation de cations sur colonne d'oxine (99),(I00);chromatographie sur papier avec l'oxine (I0I) et un certain nombre de ses dérivés substitués, dont la phényl-2-oxine (I02).

En dehors de ces travaux sur les applications analytiques de l'oxine et de ses dérivés, de nombreuses études de caractère plus général concernent les propriétés des agents de chélation et des chélates : structure, solubilité, stabilité, dissociation, potentiels d'oxydo-réduction, etc... Si notre travail est plutôt orienté vers des études de ce genre à propos de la phényl-2-oxine et des phényl-2-oxinates, nous ne ferons cependant pas ici l'inventaire des méthodes qu'il est possible de mettre en oeuvre : un livre (I03) paru récemment (I952) traite de la question.

CHAPITRE II.

----=ooOoo=----

PREPARATION ET PROPRIETES DE LA PHENYL-2-OXINE.

Avant de passer au cas particulier qui nous intéresse, nous envisagerons d'une façon générale les méthodes de synthèse qui ont été utilisées pour préparer des dérivés alcoylés ou arylés de l'oxine.

I. - PREPARATION DES ALCOYL- ET ARYL-OXINES.

Les procédés jusqu'ici mis en oeuvre pour l'obtention de dérivés alcoylés ou arylés de l'oxine peuvent se répartir en deux classes, selon que l'on fait la synthèse du noyau quinoléique ou que l'on opère par substitution sur la quinoléine ou sur l'oxine préalablement synthétisées.

A - Synthèse du noyau.

I°/ - La synthèse de SKRAUP proprement dite, utilisant la glycérine, ne permet d'obtenir que des oxines Bz-substituées

- soit directement à partir d'o-aminophénols substitués :

  méthyl-5-oxine (32),(40), méthyl-7-oxine (32);
  phényl-5- et phényl-7-oxine (25) ;
  benzyl-5-oxine (I04).

- soit à partir d'une amine aromatique nucléaire portant en position ortho à la place de la fonction phénol :

  un groupement $-SO_3H$, auquel cas on passe à l'oxine par fusion alcaline; par exemple : méthyl-6-oxine à partir de l'acide p-amino-toluène-m-sulfonique (30),

  un groupement $-NO_2$, que l'on pourra transformer en OH par la méthode classique de réduction en amine suivie d'une diazotation ; par exemple : méthyl-6-oxine à partir de m-nitro-p-toluidine (32).

2°/ - La méthode de DÖBNER & MILLER plus générale permet d'obtenir des oxines substituées sur le noyau benzénique ou sur le noyau pyridique, ou sur les deux, en condensant des o-amino-phénols substitués ou non, en présence d'un oxydant, avec des composés carbonylés α -éthyléniques :

Méthyl-2-oxine à partir d'o-aminophénol et de crotonaldéhyde (37),(38),(42).

Phényl-2-méthyl-4-oxine à partir d'o-aminophénol et de benzalacétone C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 (I05).

Il est souvent possible de substituer au composé carbonylé α-éthylénique des produits susceptibles de lui donner naissance,

- soit dans une réaction préliminaire,

par exemple : diméthyl-2-4-oxine à partir d'ortho-aminophénol et d'un mélange d'acétone et de paraldéhyde saturé d'HCl, selon ENGLER & BAUER (39),

- soit au sein même du milieu réactionnel.

C'est ainsi que dans la préparation de la méthyl-2-oxine on a employé, au lieu de crotonaldéhyde, le paraldéhyde (35) ou l'acide lactique (36).

Ont été préparées encore par des méthodes de ce type, les oxines suivantes :

méthyl-4, diméthyl-3-4, triméthyl-2-3-4, et éthyl-2-méthyl-3 (45),(46).

B - Méthodes par substitution.

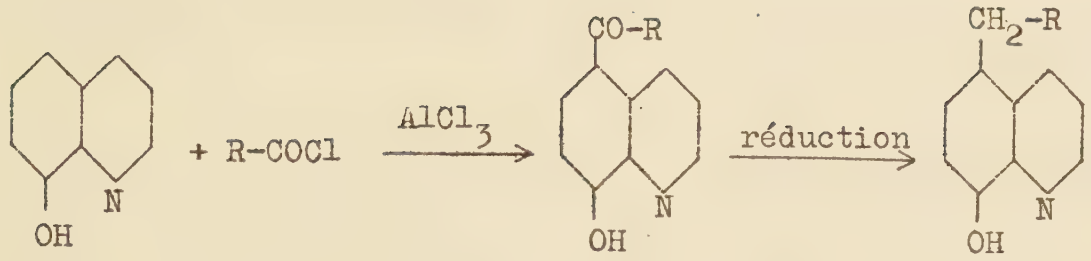
Les produits de départ sont des quinoléines substituées ou l'oxine (avec ou sans substitution).

I° - L'introduction du groupement hydroxy-8- sur une alcoylquinoléine peut se faire par sulfonation et fusion alcaline de l'acide quinoléine-8-sulfonique ainsi obtenu. On a préparé de cette manière :

la méthyl-2-oxine à partir de la "quinaldine" (35),
la méthyl-4-oxine à partir de la "lépidine" (34),
la méthyl-6-oxine à partir de la méthyl-6-quinoléine (3I),
la diméthyl-2-4-oxine à partir de la diméthyl-2-4-quinoléine (44) (elle-même obtenue par condensation de l'aniline avec l'acétylacétone).

2° - Pour introduire un radical alcoyl ou aryl sur l'oxine, diverses substances ont été utilisées :

- des chlorures d'acide (29) conduisant aux alcoyl-5-oxines:



- le chlorure de benzyle permet d'obtenir la benzyl-7-oxine (26);

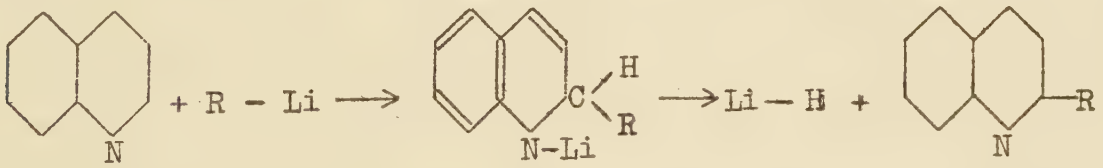
- l'acide mandélique donne avec l'oxine un acide oxine-phénylacétique, lequel par décarboxylation conduit à la benzyl-5-oxine (28);

- le benzaldéhyde se fixe sur le groupement méthyle de la méthyl-2-oxine en donnant la styryl-2-oxine (45);

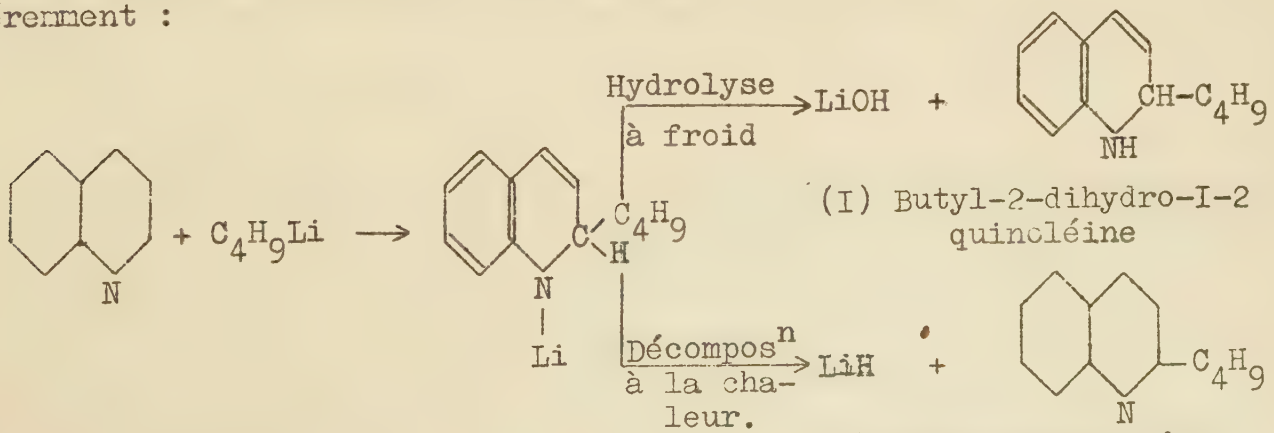
- le bromure d'allyle donne un éther allylique, lequel se transpose par pyrolyse en allyl-7-oxine (27).

Enfin, <u>les composés organolithiens</u> offrent un moyen de préparer des oxines substituées en α par rapport à l'azote.

En effet, les bases pyridiques ou quinoléiques donnent avec les alcoyl ou aryl-lithiums des produits d'addition, le radical se plaçant en position 2. (ZIEGLER & ZEISER (I06)). Ces produits d'addition perdent facilement LiH pour redonner les bases substituées en position 2.



Cependant, toujours d'après ZIEGLER & ZEISER, la décomposition du produit d'addition pourrait dans certains cas s'orienter différemment :



Les deux atomes d'hydrogène du dérivé dihydro sont d'ail - leurs peu solidement fixés. L'oxydation de (I) par le nitrobenzène donne le dérivé (II)(I06).

Ce procédé a été appliqué à l'oxine par GILMAN, TOWLE, et SPATZ (I07), puis par PHILLIPS, ELBINGER & MERRITT (45). Il faut alors prévoir 2 équivalents de lithien par molécule d'oxine. par suite de la fonction phénol ; à moins que l'on n'opère sur la méthoxy-8-quinoléine, auquel cas on peut revenir à l'oxine en déméthylant comme l'ont fait SORM & SICHER pour obtenir la propyl-2-oxine (I08).

Signalons enfin que GILMAN & GAINER (I09) ont préparé la phényl-2-quinoléine en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur la quinoléine ; mais ceci n'a pas été essayé sur l'oxine.

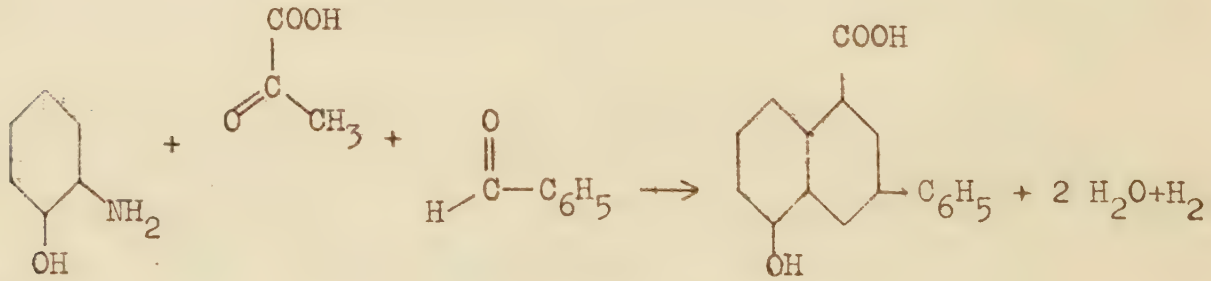
Ayant ainsi passé en revue les procédés généraux d'obtention des dérivés alcoylés ou arylés de l'oxine, nous examinerons plus particulièrement la synthèse du composé faisant l'objet de notre propre travail : la phényl-2-oxine.

II. - PREPARATION DE LA PHENYL-2-OXINE.

La phényl-2-oxine a déjà été obtenue par deux procédés.

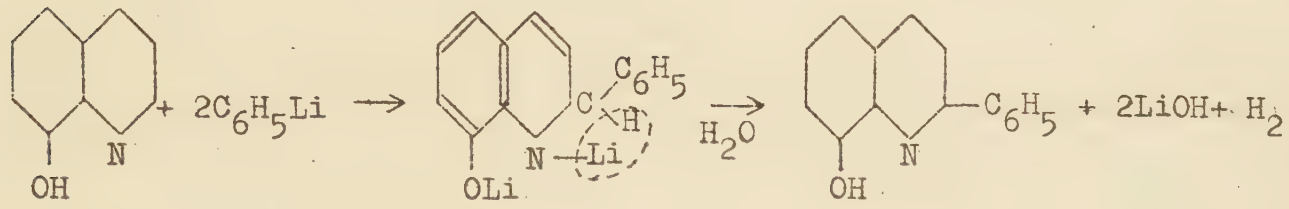
Procédé A. - DÖBNER & FETTBACH (II0) ont préparé pour la première fois la phényl-2-oxine au cours d'une étude sur les acides α-alcoyl-cinchoniques.

L'ortho-aminophénol, le benzaldéhyde et l'acide pyruvique se condensent pour donner l'acide phényl-2-oxine-carboxylique-4 (ou hydroxy-8-phényl-2-cinchonique) (F = 247º C) :



lequel, par chauffage au-dessus de son point de fusion se décarboxyle en phényl-2-oxine. F = 59º (picrate : I52º).

Procédé B. - IRVING, BUTLER & RING (44) ont préparé la phényl-2-oxine par action du phényl-lithium sur l'oxine selon la réaction :



Ces auteurs ont obtenu ainsi un produit fondant à 58-59º C, (Picrate F = I58-59º C). Un échantillon fondant à 85,5º C (Picrate F = I59-60º C) préparé par le procédé A a été reconnu comme étant une forme polymorphe du produit précédent : point de fusion du mélange des deux : 58º C ; le picrate de l'un n'abaisse pas le point de fusion du picrate de l'autre.

C'est par ce dernier procédé B que nous avons préparé le réactif utilisé dans l'ensemble de notre travail.

Préparation de la phényl-2-oxine par action du phényl-lithium sur l'oxine. (Procédé B).

Appareil. - Ballon de I litre à deux tubulures muni d'un agitateur, d'une boule à brome, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, le tout parfaitement sec.

Opération. - La préparation du phényl-lithium (III),(II2), (II3) se fait selon la réaction :

$$C_6H_5Br + 2\ Li \longrightarrow Li\ Br + C_6H_5\ Li$$

3I,5 g. (0,2 mole) de bromobenzène sec sont dissous dans 250 ml. d'éther absolu ; 2,8 g. (0,4 atome-gramme) de lithium métallique propre, coupé en lamelles, sont ajoutés. La réaction démarre par simple agitation. Au bout de 30 à 45 minutes on remet l'agitation et chauffe à l'ébullition pendant 30 minutes. On peut, si l'on craint une réaction trop vigoureuse, ajouter la solution éthérée de C_6H_5Br progressivement et sous agitation (II3). Il est recommandé d'opérer sous atmosphère d'azote, car l'oxygène, CO_2, et l'humidité réagissent avec C_6H_5Li ; cependant, cette précaution n'est pas indispensable lorsqu'on opère sur de grandes quantités (45),(II3) : nous n'avons pas utilisé de courant d'azote, le reflux de l'éther suffisant à empêcher toute rentrée d'air. Le rendement de cette première opération est

ordinairement de 70 à 80 % et peut même atteindre 95 % (II3). On peut apprécier ce rendement par la méthode de GILMAN & HAUBEIN (II4).

La solution éthérée de phényl-lithium étant ensuite refroidie vers 0º C, on ajoute progressivement (I5 à 20 minutes) et sous agitation, l'oxine en solution dans 200 à 300 ml. d'éther absolu. La quantité théorique d'oxine à employer dépend du rendement de la préparation du phényl-lithium. Pour éviter les difficultés de manipulation qu'implique le dosage de la solution de phényl-lithium, nous avons préféré, comme le font PHILLIPS, ELBINGER & MERRITT (45), employer systématiquement un défaut d'oxine, soit : 7,3 g. (0,05 mole).

Cette addition terminée, l'agitation est maintenue 30 à 45 minutes, puis l'on ajoute 200 ml. d'eau pour hydrolyser le produit d'addition. Après avoir chassé l'éther et neutralisé la phase aqueuse (par HCl, puis CH_3COOH), on effectue un entraînement à la vapeur d'eau pour éliminer l'oxine non transformée. L'extraction et la purification du produit comprennent alors les opérations suivantes :

1) Acidification par HCl et ébullition de la solution en présence de charbon actif - Filtration.

2) Neutralisation par NaOH, puis par Na_2CO_3 : il se sépare une huile.

3) Extraction à l'éther de la partie organique. Filtration de la phase éthérée.

4) Evaporation de l'éther et distillation sous vide du résidu. On recueille la phényl-2-oxine brute sous forme d'une huile colorée (de jaune pâle à rouge plus ou moins foncé). $E_{I6mm.}$ = 230º C.

5) Recristallisation dans le méthanol pur jusqu'à constance du point de fusion. F = 59º C.

Nous avons obtenu ainsi la phényl-2-oxine avec un rendement en produit brut (calculé à partir de l'oxine) de l'ordre de 50 %, soit 5,7 g. (0,026 mole) de produit pour 7,3 g. d'oxine.

Polymorphie de la phényl-2-oxine.

Nous avons eu la surprise, après avoir utilisé une certaine quantité de phényl-2-oxine fondant à 59º C, d'obtenir par le même procédé de préparation un produit fondant à 72º C. (Les points de fusion ont été pris chaque fois au bloc de LUNGE et au bain de mercure). Il était normal d'envisager une forme polymorphe ; encore fallait-il s'en assurer.

L'hypothèse d'un dérivé dihydrogéné, soit une phényl-2-dihydro-I-2-oxine, était assez peu probable étant donnée la faible stabilité des deux atomes d'hydrogène, mais non point invraisemblable : nous avons vu plus haut que ZIEGLER & ZEISER (I06) ont constaté deux orientations différentes de la décomposition dans le cas du produit d'addition du butyl-lithium sur la quinoléine. Ces mêmes auteurs, dans le cas du phényl-lithium et de la quinoléine, ont mis en évidence la formation de la phényl-2-dihydro-I-2-quinoléine en même temps que de phényl-2-quinoléine. Par quelques minutes d'ébullition du mélange dans le nitrobenzène le composé dihydro était oxydé en phényl-2-quinoléine. Ce traitement appliqué à notre produit F = 72º C n'a pas modifié ce point de fusion.

Ajoutons à l'appui de l'hypothèse d'une forme polymorphe, les faits suivants :

- Iº/ La phényl-2-oxine régénérée à partir d'un phényloxinate préparé avec le produit F = 59º C fondait, après recristallisation dans le méthanol, à 72º C.

- 2º/ Le produit F = 72º C donne un picrate F = I59º C. IRVING, BUTLER & RING (44) donnent F = I58-9º C et I59-60º C respectivement pour des picrates de deux formes polymorphes de phényl-2-oxine F = 58-9 et F = 85,5º C. Cette dernière forme F = 85,5º C ayant été obtenue par le procédé A, nous avons essayé ce procédé.

Préparation de la phényl-2-oxine par condensation du benzaldéhyde, de l'acide pyruvique et de l'ortho-amino-phénol. (Procédé A.)

22 g. (0,2 mole) d'ortho-amino-phénol technique,
2I g. (") de benzaldéhyde,
20 g. (") d'acide pyruvique à 90 %

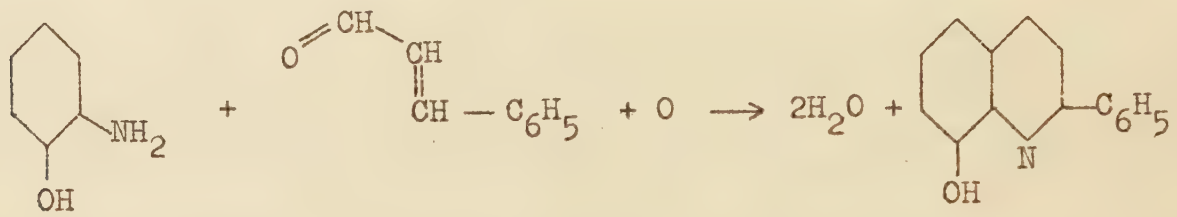
ont été chauffés 5 heures à reflux dans l'alcool absolu (300 ml.). L'alcool a été chassé au bain-marie et le résidu dissous dans l'acide acétique chaud nous a donné, par cristallisation, I5 g. (0,057 mole) d'acide phényl-2-oxine-carboxylique-4 sous forme d'aiguilles jaunes F = 249-50º C. (Rendement à la théorie : 28 %).

La décarboxylation de cet acide par chauffage au-dessus de son point de fusion est une opération délicate : nous l'avons effectuée sans précautions spéciales car il nous suffisait d'obtenir un échantillon de phényl-2-oxine. Le produit ainsi obtenu, purifié comme précédemment, fondait à 72º C.

Il faut noter que ce procédé de DÖBNER & FETTBACH a pour but l'obtention de l'acide phényl-2-oxine-carboxylique-4 et non de la phényl-2-oxine ; il est plus logique, pour obtenir cette dernière,, d'employer l'aldéhyde cinnamique au lieu de l'acide pyruvique, comme l'ont fait DÖBNER & MILLER (II5) pour obtenir la phényl-2-quinoléine. Cette synthèse, qui conduit directement à la phényl-2-oxine sans passer par l'acide carboxylique-4 et évite les difficultés dues à la décarboxylation, ne semble pas avoir été effectuée ; aussi nous a-t-il semblé utile de l'essayer.

Préparation de la phényl-2-oxine par condensation, en présence d'oxydant, de l'ortho-aminophénol et de l'aldéhyde cinnamique (Procédé C).

Le schéma réactionnel est le suivant :



Le mode opératoire, ainsi que le rendement, d'une opération de ce genre varient avec les auteurs (37),(38),(I05). CAMPBELL et SCHAFFNER (II6) conseillent l'emploi de conditions douces, d'un oxydant et d'un agent de condensation appropriés. Suivant les indications de ces auteurs nous avons tenté une préparation comme suit :

7,2 g. (0,066 M) d'ortho-amino-phénol et 4,6 g. (0,033 M) d'orthonitrophénol sont dissous dans I50 ml. d'alcool absolu, avec 8,5 ml. d'acide chlorhydrique I2 N. I3,2 g. (0,I M) d'aldéhyde cinnamique sont ajoutés goutte à goutte à la solution chauffée à reflux, et le chauffage maintenu 2 heures. L'orthonitrophénol non transformé est éliminé par entraînement à la vapeur d'eau et la suite des opérations est la même que précédemment.

Cette opération, conduite sans employer d'agent de condensation, nous a donné finalement de la phényl-2-oxine, mais avec un rendement très faible. Nous n'avons pas cherché à améliorer ce rendement, nous n'avions besoin que d'un échantillon du produit. Celui-ci, après recristallisation, avait un point de fusion F = 72º C.

En conclusion, il ressort que la préparation de la phényl-2-oxine par l'une des trois méthodes précédentes, peut conduire à au moins trois formes polymorphes, dont les points de fusion, ainsi que ceux des picrates correspondants sont rassemblés dans le tableau NºI.

TABLEAU I.

	Procédé A		Procédé B		Procédé C
	Phényl-oxine	Picrate	Phényl-oxine	Picrate	Phényl-oxine
DÖBNER & FETTBACH (II0)	59	I52	-	-	-
IRVING, BUTLER & RING(44)	85,5	I59-60	58-9	I58-9	-
Nos résultats	72	I54	59 72	- I59	72

III. - PROPRIETES DE LA PHENYL-2-OXINE.*

La phényl-2-oxine (P.M. 22I,25) fondant à 72º C et dont le point d'ébullition est 230º C sous I6 mm. se présente sous la forme d'un solide d'odeur quinoléique ; d'un blanc pur lorsqu'elle est fraîchement préparée, elle prend peu à peu une teinte chamois de plus en plus foncée. Elle cristallise en lamelles ayant la forme de losanges.

La polymorphie de ce composé a été étudiée au paragraphe précédent. Il nous est apparu que la forme la plus stable devait être celle qui fond à 72º C, car à partir du moment où nous l'avons obtenue tous nos essais de préparation de cristaux différents ont été vains. Il est vraisemblable que notre laboratoire et notre appareillage se trouvaient alors contaminés par des germes qui déterminaient la forme des cristaux préparés.

La phényl-2-oxine est très soluble dans l'éther et le chloroforme. Elle se dissout également dans l'éthanol, le méthanol, le benzène, l'acétone, le dioxane, le cyclohexane, CS_2, CCl_4, etc..... Très peu soluble dans l'eau, elle l'est un peu plus en milieu acide ou alcalin; ses solutions ont alors une coloration jaune paille, alors que les solutions neutres sont à peine colorées. Contrairement à la solution alcaline, la solution acide se conserve très bien. Il peut arriver, lorsqu'on dissout de la phényloxine préparée depuis longtemps que la solution acide brunisse fortement en 24 heures : il suffit de recristalliser le produit pour obtenir à nouveau des solutions correctes.

* Dans toute la suite du texte, nous désignerons par "phényloxine" la phényl-2-oxine qui constitue le seul dérivé utilisé dans notre travail.

Une solution acide saturée de phényloxine laisse déposer de fines aiguilles jaune pâle de chlorhydrate. Nous avons préparé ce chlorhydrate en recristallisant de la phényloxine dans le méthanol contenant de l'acide chlorhydrique. Le produit jaune foncé ainsi obtenu, fondait à I90-I9I° C. De même, en recristallisant en présence de soude, on obtient un sel de sodium, jaune également, insoluble dans l'eau (même à chaud) et dans l'éther, et qui fond avec décomposition vers I70° C.

Contrairement à l'oxine et à la méthyl-2-oxine, la phényloxine n'est pas entraînable à la vapeur d'eau. Ceci s'explique par l'acidité du groupement - C_6H_5, qui empêche la fermeture d'un cycle de chélation comme dans le cas de l'oxine :

Comme tous les autres dérivés de l'oxine, la phényloxine donne avec les ions ferriques une coloration vert foncé (cf. (I8),(94) et chapitre III, § III, C, 3°/).

Un certain nombre de réactions ont été essayées avec différentes oxines en général et la phényloxine en particulier.

a) L'hydroxylamine donne avec l'oxine, après oxydation, un indophénol (indo-oxine de BERG (II9)) aux propriétés intéressantes(I20); une réaction analogue a été observée avec les méthyl-2, méthyl-3 et phényl-2-oxine (I20), mais non avec la méthyl-4-oxine.

b) Le diazométhane donne avec l'oxine un composé rouge insoluble dans l'éther (I2I) dont la structure a été discutée (I22),(I23) Les oxines 2-substituées ne donneraient pas de composé analogue (I22).

c) L'acide thiocyanique naissant donne avec l'oxine un dérivé substitué (I24) qui serait la thiocyano-5-oxine (I25) ; cette réaction n'a pas été essayée sur l'oxine. En faisant agir KSCN dans l'acide acétique glacial, on obtient des sels de l'acide thiocyanique : le thiocyanate de phényloxine, F = I62° C, a été signalé (I25).

Tout comme les dérivés azoïques ou autres, ces dérivés substitués conservent la faculté de donner des chélates, dont certains ont été préparés (I25).

CHAPITRE III.

-----=ooOoo=----

ETUDE POTENTIOMETRIQUE.

Les courbes potentiométriques obtenues lorsqu'on suit la neutralisation d'une solution de réactif ou la formation d'un chélate fournissent des renseignements intéressants : constantes de dissociation du réactif, zones de pH de précipitation et constantes des chélates. En ce qui concerne l'oxine et ses dérivés, des études potentiométriques ont été faites par différents auteurs, en particulier par BORREL & PÂRIS (3),(4). Rappelons que l'oxine et ses dérivés sont des composés amphotères ; à chacune des deux ionisations correspond sur la courbe potentiométrique une inflexion, dont la position permet de calculer les constantes de dissociation des formes acide et basique. Lorsqu'on opère en présence d'un cation, la courbe est modifiée par la formation du chélate ; la connaissance du pH de début de précipitation permet de comparer entre eux différents réactifs et différents cations, directement ou par l'intermédiaire de la constante appelée produit de solubilité. C'est par une brève étude potentiométrique que nous avons abordé l'examen systématique de la phényloxine et de la précipitation de ses chélates métalliques.

I. - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE.

A. - Appareillage - Mesure des f.e.m. - Etalonnage de l'électrode.

Le dispositif que nous avons utilisé comprenait :

1º) Une cellule de mesure, constituée par un bécher de 250 ml. avec :

- une électrode de verre (Corning 015) bien isolée et protégée contre les influences électrostatiques.
  (liquide intérieur : HCl N/10 + quinhydrone).
- une électrode au calomel saturé M.E.C.I.
- un agitateur mû par un petit moteur à air comprimé.

2º) Un dispositif d'amplification : Amplificateur M.E.C.I. de mesure pour courant continu.

3º) Comme dispositif de mesure, le potentiomètre enregistreur M.E.C.I. (type 42.IOI). L'emploi - non indispensable - du dispositif d'enregistrement offre l'avantage de permettre de suivre continuellement la variation de la f.e.m., donc du pH, sans autres manipulations que celles dues aux passages d'une échelle à l'autre. (A noter que ces changements d'échelle nécessitaient une petite correction, les valeurs lues sur deux échelles pour une même f.e.m. ne coïncidant pas exactement).

Après chaque addition de réactif, plus ou moins importante selon la vitesse de variation du pH, faite avec une burette de 50 ml. au vingtième, la f.e.m. était lue sur le potentiomètre enregis - treur, et le pH correspondant était donné par la droite d'étalonnage tracée au préalable (avant chaque courbe).

Cette droite d'étalonnage était établie à l'aide d ' au moins deux solutions tampons de la série suivante :

I. Bitartrate saturé : solution saturée de tartrate acide de potassium.

2. Biphtalate M/20 : IO,2I g./litre de phtalate acide de potassium.

3. Tampon de Michaëlis : volumes égaux d'acide acétique 0,4 N et de soude 0,2 N.

4., 5., et 6. : Phosphates 5/95, 50/50, 95/5. Deux solutions :

A. 11,88 g./litre (M/I5) de $Na_2\ HPO_4$, 2 H_2O.

B. 9,08 g./litre (M/I5) de KH_2PO_4 anhydre

mélangées en proportions variables, par exemple :

5 % de A + 95 % de B ⟶ "phosphates 5/95", pH = 5,59.

7. Borax M/20 : I9,07 g./litre de $Na_2B_4O_7$,IO H_2O.

Faute des produits purs spéciaux permettant d'obtenir des valeurs bien définies et connues du pH, nous avons utilisé des produits purs courants, et les pH des tampons ainsi préparés ont été mesurés à l'aide de l'électrode normale à hydrogène, à 25,0º C. Le tableau II donne, pour la série précédente de tampons, les valeurs théoriques du pH (c'est-à-dire celles données dans la littérature (I26) , les valeurs effectivement trouvées pour nos solutions, et les f.e.m. correspondantes mesurées à I7º C, à l'électrode de verre.

TABLEAU II.

Solution tampon	pH théorique	pH à 25ºC mesuré avec l'électrode à hydrogène	f.e.m. mesurée à l'électrode de verre à I7º C.	
I. Bitartrate saturé	3,57	3,56	-287 mV	I/2
2. Biphtalate M/20	3,98 à 20º C	4,02	-262 mV	3/4
3. Acétate	4,62 (de I5 à 25ºC)	4,57	-23I mV	I/2
4. Phosphates 5/95	5,59 quelle que	5,64	-I59 mV	I/2
5. " 50/50	6,8I soit la tem-	6,77	-I06 mV	0
6. " 95/5	8,04 pérature.	7,59	- 57 mV	I/2
7. Borate M/20	9,I9 à 25º C.	9,I4	+ 35 mV	I/4

Ces deux dernières séries de valeurs, compte tenu de l'influence de la température sur le tampon 7, donnent une droite d'étalonnage correcte, avec une pente

$$\frac{d\ (f.e.m.)}{d\ (pH)} = 57,5$$

en bon accord avec la valeur théorique $\frac{RT}{F} = 57,4$ à I7º C.

B. - Mode opératoire.

La solution de base contenait 11,06 g./litre (soit 0,05 mole/litre) de phényloxine, (M = 22I,25) et était N/5 en acide chlorhydrique. Chaque essai utilisait IO ml. de cette solution, soit $5.IO^{-4}$ mole de phényloxine et une quantité d'acide équivalant à 20 ml. HCl N/IO.

Le volume initial était 80 ml., et le volume final I20 ml., la différence représentant le volume du réactif de neutralisation, en l'occurence de la soude N/IO exempte de carbonate.

Emploi de l'alcool.

La préparation de la solution de base précédente et l'étude de la neutralisation nécessitent l'emploi d'une certaine proportion d'alcool. Nous avons indiqué déjà que la phényloxine était peu soluble en milieu aqueux, même fortement acide ou alcalin. D'une façon plus précise, nous avons observé, pour des solutions M/750 en phényloxine

dans HCl ou NaOH 2 N, que la précipitation du réactif se produisait dès les pH 2,I5 et 11,1 respectivement lorsqu'on part du milieu acide ou du milieu alcalin. Dans le cas de l'oxine ou de la méthyl-2-oxine, plus solubles, le même phénomène se produit, mais n'est guère gênant, car beaucoup moins accentué.

Il fallait donc déterminer le pourcentage d'alcool (en volume) à utiliser pour solubiliser le réactif dans toute la gamme des pH. D'où l'essai suivant :

Une solution contenant II0 mg. (M/2000) de phényloxine,20 ml. d'alcool et 40 ml. d'acide chlorhydrique N/20 a été neutralisée par NaOH N/I0 ; chaque fois qu'un trouble apparaissait, 5 ml. d'alcool étaient ajoutés pour le redissoudre. Pour parvenir à pH 7, en maintenant limpide la solution, 25 ml. d'alcool ont été employés. En tout, 45 ml. d'alcool pour un volume total de I05 ml., soit une proportion de 43 %. Aussi, pour tracer des courbes de neutralisation sans risquer de précipiter de la phényloxine, avons-nous adopté une concentration de 45% en alcool. Bien entendu, la solution de base contenait elle-même de l'alcool (40%) ; la teneur était amenée à 45 % par l'addition des volumes d'eau et d'alcool nécessaires, de façon à avoir un volume initial de 80 ml. La soude N/I0 et HCl N/I0 utilisés pour tracer la courbe à l'aller ou au retour contenaient également 45 % d'alcool.

La question se pose de savoir si une telle proportion d'alcool ne s'oppose pas à des mesures de pH valables. Il est évident que la méthode la plus correcte est la mesure du pH à l'électrode à hydrogène. Cependant, il ressort des travaux de IZMAÏLOV et ses collaborateurs (I27) que l'électrode de verre reste parfaitement utilisable dans les mélanges hydroalcooliques, l'augmentation de la teneur en alcool ayant pour effet de restreindre du côté alcalin la portion linéaire de la relation entre la f.e.m. et le pH. Les courbes reproduites et discutées par BECK & WYNN-JONES (I28) montrent :

I°/ - que pour une teneur de 45 % en alcool la courbe f.e.m. - pH ne commence à s'écarter d'une droite qu'à des pH de l'ordre de I0.

2°/ - que quelle que soit la teneur en alcool, la portion linéaire de la courbe f.e.m. - pH se superpose à la droite obtenue en milieu aqueux. Ce dernier point justifie l'emploi que nous avons fait de tampons aqueux pour l'étalonnage de nos électrodes de verre, alors qu'il pourrait paraître plus logique d'étalonner à l'aide de tampons hydroalcooliques, le pH de ces derniers étant mesuré à l'aide de l'électrode à hydrogène. Nous pouvons donc considérer comme valables les mesures de pH effectuées en milieu hydroalcoolique ; il n'en reste pas moins que leur précision est moins bonne, surtout dans la zone fortement alcaline, nos pH seront donnés à ± 0,05 unité près.

II. - COURBES DE NEUTRALISATION DE LA PHENYLOXINE.

A. - Effet de l'alcool sur les constantes de dissociation.

La véritable difficulté apportée par l'emploi d'alcool est la modification des constantes de basicité K_I et d'acidité K_2 du réactif, comme nous allons le vérifier sur l'oxine en traçant deux courbes de neutralisation dans des conditions analogues, l'une en milieu aqueux, l'autre en milieu hydroalcoolique (courbes (1) et (2), Fig. 1). Le mode opératoire est le même que celui indiqué plus haut, et que nous suivrons pour la phényloxine, à ceci près que la quantité d'oxine en solution est double : ainsi, pour les courbes (1) et (2) se trouve-t-on dans les conditions mêmes utilisées par BORREL & PÂRIS (3) pour étudier l'oxine et la méthyl-2-oxine.

Rappelons rapidement la signification d'une courbe telle que (I). Cette courbe présente 3 sauts de pH, en A, B et I. Le point A correspond au début de la réaction $H_2Ox^+ + OH^- \rightarrow HOx + H_2O$ le point B à la fin de réaction : $HOx + OH^- \longrightarrow Ox^- + H_2O$ (HOx représente l'oxine, Ox^- et H_2Ox^+ respectivement l'anion et le cation qui en dérivent. La phényloxine sera représentée par HPhOx). Le point I est le point isoélectrique.

Les constantes de basicité et d'acidité K_I et K_2 (utilisées souvent sous la forme pK_I et pK_2) caractérisent les équilibres:

$$\left\{\begin{array}{l} H_2Ox^+ \rightleftharpoons HOx\ (\text{base}) + H^+ \ ; \quad K_I = \dfrac{[HOx]}{[H_2Ox^+]} \cdot [H^+] \\[2ex] HOx\ (\text{acide}) \rightleftharpoons Ox^- + H^+ \ ; \quad K_2 = \dfrac{[Ox^-]}{[HOx]} \cdot [H^+] \end{array}\right.$$

(les crochets ont leur signification habituelle : concentration en moles/litre. Il n'est pas tenu compte des facteurs d'activité). Notons que si la dissociation basique croît, pK_I augmente, alors que si la dissociation acide croît, pK_2 diminue :

Basicité ↗	K_I ↘	pK_I ↗
Acidité ↗	K_2 ↗	pK_2 ↘

Les points P_I et P_2 de demi-neutralisation permettent de connaître K_I et K_2 par les relations approchées :

$$(pH)_{P_I} \# pK_I \quad \text{et} \quad (pH)_{P_2} \# pK_2.$$

L'effet de l'alcool sur les dissociations de l'oxine est mis en évidence sur les courbes I et 2 de la figure I. Les constantes de dissociation obtenues d'après ces courbes sont réunies dans le tableau III.

TABLEAU III.

T = 20º C.	Oxine milieu aqueux Courbe (I)	Oxine milieu hydroalcoolique 45ºG.L. Courbe (2)	phényloxine milieu hydroalcoolique 45º G.L. Courbe (3)
pK_I (basicité)	5,IO	4,55	3,35
pK_2 (acidité)	9,90	IO,75	11,0
pH au point isoélectrique $= \frac{1}{2}(pK_I + pK_2)$	7,50	7,65	7,I5

Les chiffres de la première colonne - milieu aqueux - sont en bon accord avec ceux donnés par BORREL & PÂRIS (3) : 5,05 , 9,85 et 7,46, et par IRVING, STEWART & WILSON (I29) : $pK_I = 5,00 \pm 0,IO$ et $pK_2 = 9,85 \pm 0,05$, ainsi qu'avec celles de NÄSÄNEN (I73) si l'on tient compte de l'effet de la température. En présence d'alcool pK_I diminue et pK_2 augmente, c'est-à-dire que l'oxine subit un recul d'ionisation aussi bien dans le sens acide que dans le sens alcalin.

B. - Courbe de neutralisation de la phényloxine.

Si nous traçons maintenant la courbe de neutralisation de la phényloxine (courbe (3), figure 2), nous pourrons la comparer avec celle de l'oxine en milieu hydroalcoolique pour connaître l'influence du groupement C_6H_5 sur la dissociation de l'oxine (le fait que la concentration en phényloxine soit moitié moindre n'affectera que la position des sauts de pH, lesquels devront se trouver en principe à I5, 20 et 25 ml. au lieu de IO, 20 et 30 ml.) Ce qui frappe sur le courbe (3) c'est l'absence apparente des sauts de pH A et B ; il est cependant fort possible que ces sauts de pH existent en réalité, mais soient fort peu marqués, comme c'était déjà le cas pour le saut B de l'oxine (courbe (2)). Ceci ne fait aucun doute lorsqu'on compare cette courbe (3) avec la courbe (4) obtenue en neutralisant HCl par NaOH dans le même milieu, mais en l'absence de phényloxine. De plus, il est certain

que la phényloxine se dissocie dans les deux sens en raison de la coloration qu'elle présente en milieu acide ou basique. Comme pour l'oxine, les pH aux points P_I et P_2 vont donc nous donner les valeurs de pK_I et pK_2 pour la phényloxine dans le même milieu hydro-alcoolique.

Ces valeurs, $pK_I = 3,35$ et $pK_2 = 11,0$ données dans la 3ème colonne du tableau III, sont les moyennes de 4 mesures.

La comparaison des valeurs de pK_I : 3,35 pour la phényloxine et 4,55 pour l'oxine, met en relief une nette diminution de la dissociation basique - effet prévu étant donné le caractère acide (électrophile) du groupement C_6H_5 - contrairement à ce qui a lieu pour la méthyl-2-oxine (3). Il sera intéressant de voir si ces modifications de la fonction $\geqslant N \longrightarrow$ ont une influence sur certaines propriétés des chélates (cf. chapitre IV).

Quant à la dissociation acide, alors que BORREL & PÂRIS (3) et PHILLIPS & MERRITT (46) avaient mis en évidence une nette influence des substitutions CH_3, il ne semble pas, d'après les valeurs de pK_2 que nous avons obtenues (10,75 pour l'oxine, 11,0 pour la phényloxine) que la substitution d'un phényle ait une grosse influence, à moins que l'action de l'alcool sur cette dissociation ne masque le phénomène. Il sera intéressant, pour s'en rendre compte, de pouvoir déterminer les valeurs de pK_I et pK_2 par une autre méthode qui permette d'opérer sinon en milieu aqueux, du moins avec une concentration moindre en alcool. Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet nous fourniront de nouvelles valeurs de pK_I et pK_2 (cf. chapitre VI).

Les courbes tracées en sens inverse, par acidification d'une solution alcaline de phényloxine ne diffèrent pas des courbes précédentes, compte tenu de l'effet de dilution. Il peut cependant apparaître dans ce cas un second saut de pH, de position variable ; nous avons constaté que ceci provenait de la carbonatation de la solution alcaline.

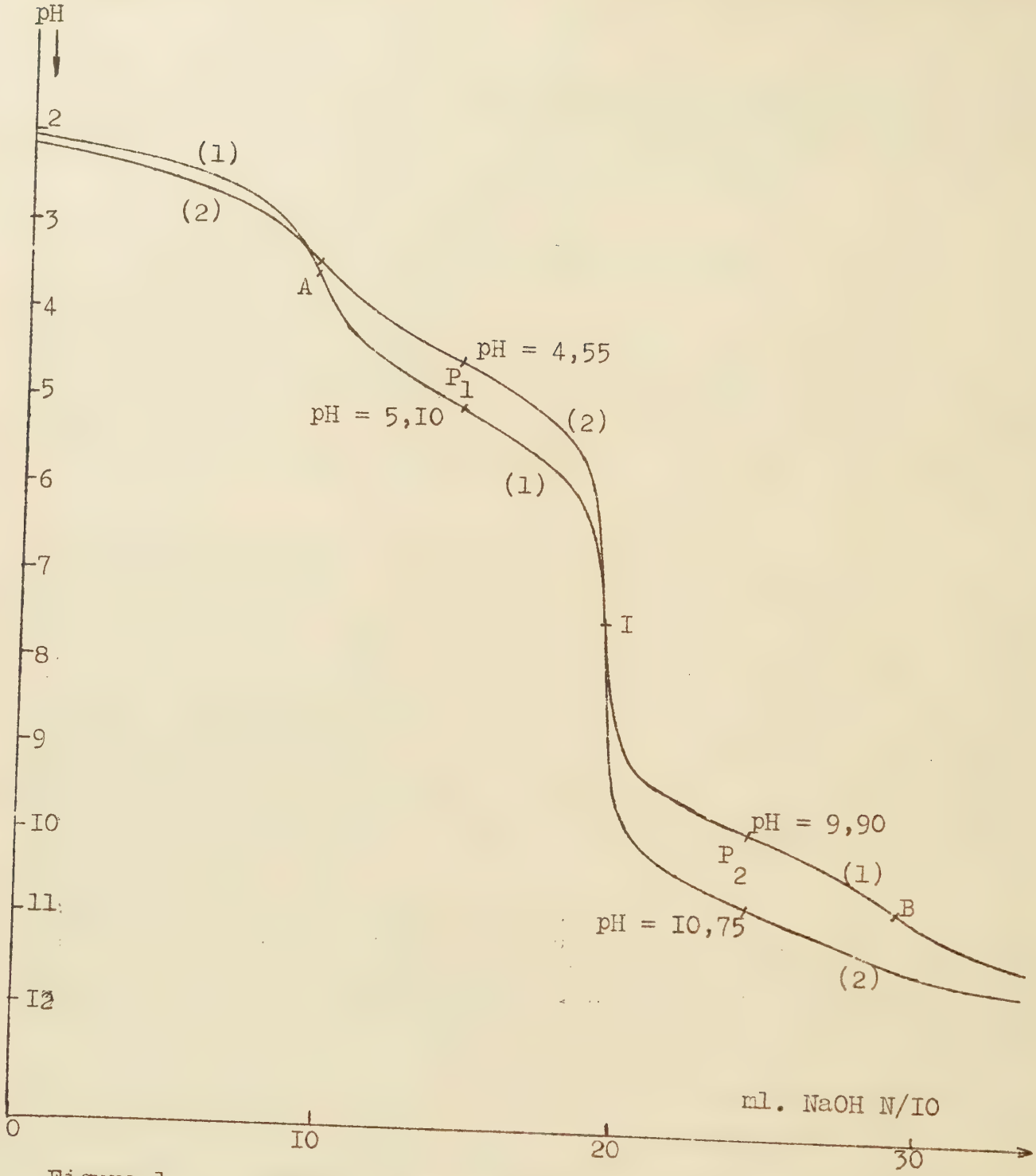


Figure 1. - Courbes de neutralisation de l'oxine. T = 20º C.

Courbe (1) : milieu aqueux.
Courbe (2) : milieu hydroalcoolique 45º G.L.

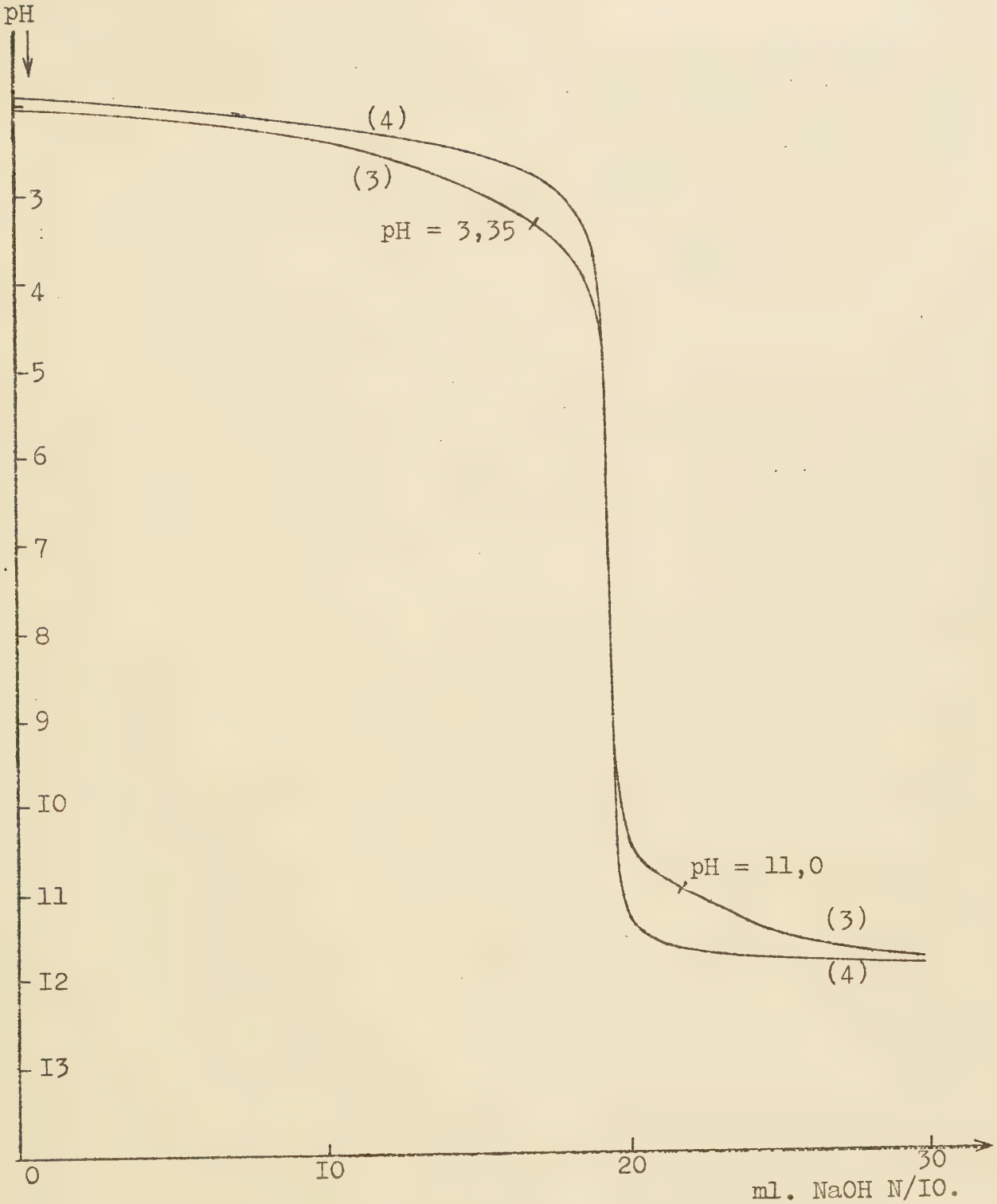


Figure 2. - Courbes de neutralisation en milieu hydroalcoolique à 45º G.L. T = I7º C.
Courbe (3) : Avec phényloxine.
Courbe (4) : sans " " .

III. - COURBES DE PRECIPITATION DES PHENYLOXINATES.

A. - Mode opératoire.

Ces courbes sont tracées dans les mêmes conditions que celles du paragraphe précédent ; la solution initiale comprend alors :

- IO ml. de solution M/20 de phényloxine (HCl N/5, 40% d'alcool),
- IO ml. d'une solution cationique (M/40 pour un cation bivalent Me^{2+}, M/60 pour Me^{3+}).
- Q.S. eau et alcool pour avoir un volume initial de 80 ml. et une teneur de 45 % en alcool.

Les solutions cationiques sont préparées à l'aide de poids connus de sels R.P. Il y a intérêt à ne pas utiliser de sels d'acides faibles (par exemple : acétates) car alors la courbe se trouve modifiée du fait que l'on introduit dans la solution une certaine quantité de base faible (par exemple : CH_3COO^-) (cf. par exemple, courbe (7) fig. 6).

B. - Allure et interprétation des courbes.

L'allure de la plupart des courbes que nous obtiendrons est schématisée par la figure 3.

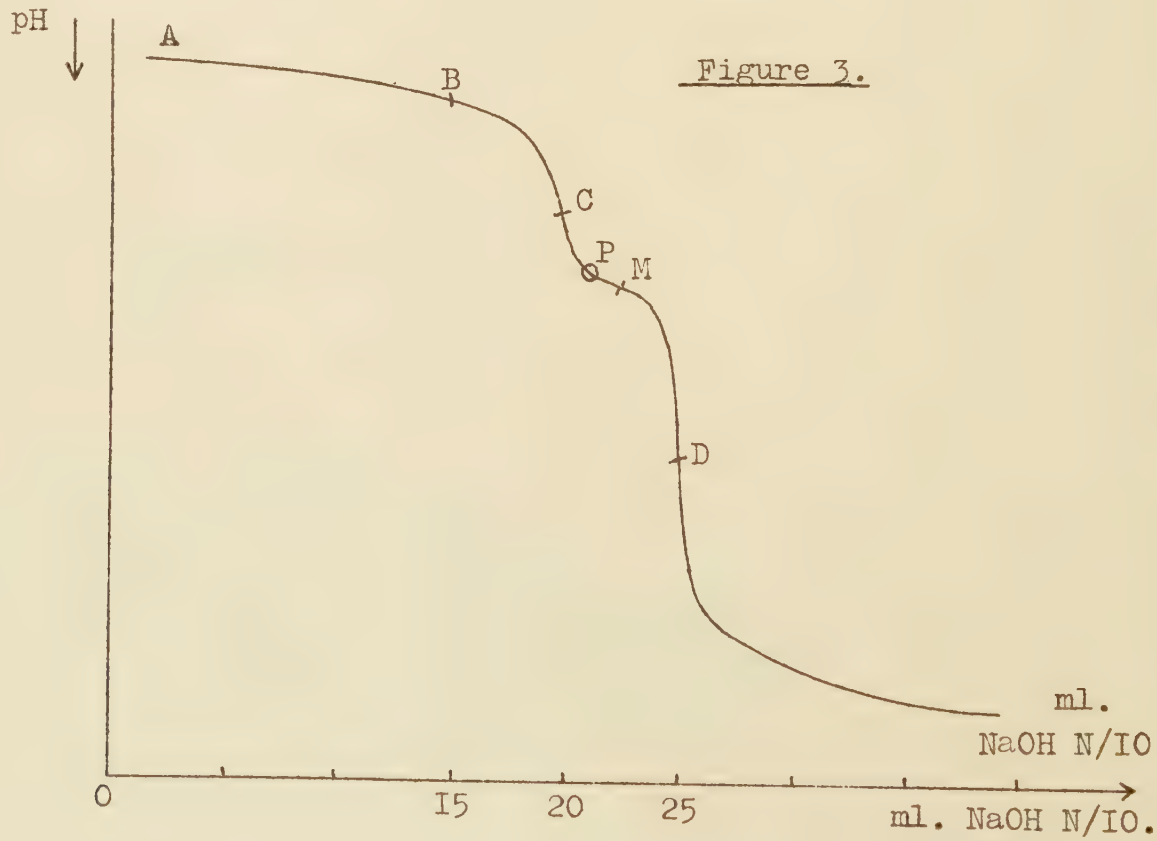


Figure 3.

On peut rendre compte de l'allure d'une telle courbe en faisant correspondre une réaction à chacune de ses parties, soit :

$$\begin{cases} AB : H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O \quad (1) \text{ neutralisation de l'acide libre en excès.} \\ BC : H_2PhOx^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H.PhOx \quad (2) \\ CD : Me^{2+} + 2\,H.PhOx + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O + Me(PhOx)_2 \quad (3). \end{cases}$$

Il ne s'agit là, naturellement, que d'un schéma. En réalité les trois formes du réactif HPhOx, $PhOx^-$ et H_2PhOx^+ n'ont pas des domaines d'existence distincts, mais coexistent à tout pH, en proportions variables. On peut d'ailleurs calculer en fonction du pH les concentrations respectives des trois formes* :

$$[HOx] \quad , \quad [Ox^-] \quad \text{et} \quad [H_2Ox^+]$$

en résolvant le système des 3 équations :

$$K_I = \frac{[HOx] \cdot [H^+]}{[H_2Ox^+]} \quad (4) \qquad K_2 = \frac{[Ox^-] \cdot [H^+]}{[HOx]} \quad (5)$$

$$[HOx] + [Ox^-] + [H_2Ox^+] = [HOx]_o \quad (6)$$

où K_I et K_2 sont les deux constantes de basicité et d'acidité du réactif et $[HOx]_o$ la concentration totale (connue) du réactif. Il vient les équations :

$$\left.\begin{aligned} [HOx] &= \frac{[HOx]_o}{I + \frac{[H^+]}{K_I} + \frac{K_2}{[H^+]}} \\ [Ox^-] &= \frac{K_2}{[H^+]} \cdot [HOx] = \frac{[HOx]_o}{I + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_I K_2}} \\ [H_2Ox^+] &= \frac{[H^+]}{K_I} \cdot [HOx] = \frac{[HOx]_o}{I + \frac{K_I}{[H^+]} + \frac{K_I K_2}{[H^+]^2}} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

---

* Pour simplifier, les équations seront écrites dans le cas de l'oxine.

Dans la pratique on fait certaines approximations : on admettra par exemple qu'en milieu franchement acide la totalité du réactif est sous la forme H_2Ox^+ . Cependant, si l'on admet que la formation d'un chélate correspond à une réaction telle que :

$$Me^{2+} + 2\ Ox^- \rightleftharpoons Me(Ox)_2 \qquad (8)$$

il faut bien faire intervenir la faible concentration de la forme Ox^-, immédiatement régénérée par :

$$HOx + OH^- \rightleftharpoons H_2O + Ox^- \qquad (9)$$

En réalité, il semble qu'il faille faire intervenir des équilibres successifs :

$$\begin{aligned} Me^{2+} + Ox^- &\rightleftharpoons MeOx^+ \\ MeOx^+ + Ox^- &\rightleftharpoons MeOx_2 \end{aligned} \qquad (9')$$

voir à ce sujet MALEY & MELLOR (I30b).

Une équation telle que (3) représente la somme de plusieurs réactions telles que (8) et (9), ou (8) et (9').

Le produit de solubilité $S = \left[Me^{2+}\right] . \left[Ox^-\right]^2$ peut alors se calculer par une expression telle que celle utilisée par BORREL et PÂRIS (3),soit en milieu acide :

$$pS = p\left[Me^{2+}\right] + 2\ pK_I + 2\ pK_2 + 2\ p\left[HOx\right]_o - 4\ pH \qquad (I0)$$

Ce calcul appelle quelques remarques :

Iº/ - L'expression exacte du pS obtenue à l'aide des expressions (7) est :

$$pS_I = p\left[Me^{2+}\right] + 2\ pK_I + 2\ pK_2 + 2\ p\left[HOx\right]_o - 4\ pH - 2\ p\left(I + \frac{K_I}{\left[H^+\right]} + \frac{K_I . K_2}{\left[H^+\right]^2}\right) \qquad (11)$$

ou : $pS_I = p\left[Me^{2+}\right] + 2\ pK_2 - 2\ pH + 2\ p\left[HOx\right]$ (I2)

La relation entre pS_I et pS peut s'écrire :

$$pS_I = pS + 2\ pH - 2\ pK_I + 2\ p\left(\frac{[HOx]}{[HOx]_o}\right) \qquad (I3)$$

ou $$pS_I = pS - 2\ p\left(I + \frac{K_I}{[H^+]} + \frac{K_I \cdot K_2}{[H^+]^2}\right) \qquad (I4)$$

L'écart entre les valeurs pS_I et pS est minime, ce qui justifie les approximations admises pour le calcul de pS. Le seul intérêt d'une expression telle que (11) ou (I2) est d'être utilisable quel que soit le pH tant que l'on admet la réaction (8).

2º/ - La valeur du pH utilisée pour le calcul de pS par (IO) est celle du début de précipitation (point P de la courbe). Cette valeur est trop forte,

a) parce qu'il faut que la précipitation ait commencé pour que l'on puisse noter l'apparition du précipité ;

b) parce que le chélate est légèrement soluble.

Il serait plus exact d'utiliser pour le calcul de pS, le pH correspondant au début de la réaction (8), c'est-à-dire théoriquement le pH au point C.

Ces remarques n'ont pas une importance très grande dans le cas des oxinates et méthyl-2-oxinates, surtout si l'on considère que le produit de solubilité tel qu'on le calcule et l'utilise couramment, est surtout un moyen commode de comparer entre eux différents complexes et ne prétend pas représenter une réalité physico-chimique. En effet, si l'on met un précipité en présence d'un solvant (l'eau par exemple), la partie dissoute n'est pas totalement dissociée. Ceci a été établi par exemple pour l'oxinate de magnésium par STONE & FRIEDMAN (I3I). KORENMAN (I32) prétend que les valeurs admises pour le produit de solubilité sont souvent faussées de ce fait, et à propos des hydroxydes cite des chiffres : pour $Al(OH)_3$, la valeur exacte serait IO^{-32} et non IO^{-15} à IO^{-18} comme il est admis couramment. L'écart des abscisses des points C et P de la courbe peut servir à évaluer la solubilité propre du chélate (non dissocié) au pH correspondant à P, comme l'a fait JACCARD pour l' α-nitroso β-naphtolate de sodium ((I33), p. I9). Il est important de faire la distinction entre la solubilité propre d'un chélate, mesurée par $[MeOx_2]$, et sa solubilité totale (compte tenu de la partie dissociée) : $[MeOx_2] + [Me^{2+}]$ (voir par exemple (I30b), p. I07). Ces deux quantités peuvent être reliées à l'aide de la constante de stabilité du chélate :

$$K = \frac{[MeOx_2]}{[Me^{2+}].[Ox^-]^2}$$

Si l'on met en concurrence deux réactifs pour un même cation en quantité insuffisante, comme l'ont fait PHILLIPS & O'HARA (I34), le chélate que l'on obtiendra ne sera pas forcément le moins soluble, mais le plus stable au point de vue dissociation. Tel qu'il est défini, le produit de solubilité ne donne une mesure exacte ni de la stabilité, ni de la solubilité du chélate ; le pS prendra une signification d 'autant plus rigoureuse en tant que mesure de solubilité que l'on tendra davantage vers la condition limite de dissociation totale du chélate dissous.

Dans le cas des phényloxinates, ces considérations acquièrent de l'importance par suite de la nécessité où l'on est d'opérer en milieu hydroalcoolique. Nous aurions pu évaluer des produits de solubilité pour les phényloxinates, par la méthode indiquée plus haut, à l'aide des valeurs K_I et K_2 précédemment mesurées et du pH au début de précipitation ; mais les modifications de la solubilité et de la stabilité des chélates, dues à la présence d'alcool, risquaient fort d'ôter toute signification aux valeurs obtenues ; de sorte que ces pS ne nous auraient pas permis non seulement de comparer les phényloxinates avec d'autres chélates, mais aussi de les comparer entre eux, comme cela a été fait pour les oxinates et méthyloxinates. Nous nous contenterons donc d'indiquer pour chacun de nos phényloxinates le pH de début de précipitation ainsi que le pH au point M ("pH de précipitation")situé à mi-distance entre les deux sauts de pH C et D . La mesure directe de la solubilité des chélates sera envisagée ultérieurement (Chapitres V et VI).

C. - Résultats.

Iº - Action de la phényloxine sur les cations : Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+} et Cu^{2+}.

Les courbes de précipitation des chélates de ces cations (courbes (1) à (8), Fig. 4, 5 et 6) sont toutes du type indiqué plus haut. Le tableau IV donne les pH de début de précipitation et les pH caractéristiques des "paliers".

TABLEAU IV.

Cation	Courbe	Figure	pH de début de précipitation	"pH de précipitation" (point M)
Zn^{2+}	1	4	6,90	5,30
Cd^{2+}	2	4	5,20	6,15
Ni^{2+}	3	4	6,30	7,05
Co^{2+}	4	5	6,30	6,95
Hg^{2+}	5	5	6,45	7,30
Mn^{2+}	6	5	7,55	8,30
Pb^{2+}	7	6	4,05	6,00
Cu^{2+}	8	6	2,75	-

Rien à signaler pour les complexes de Cd, Ni, Co, Hg et Mn. Mais, pour Zn, le pH de début de précipitation est nettement décalé par rapport au palier ; il est difficile d'expliquer pourquoi le phényloxinate de zinc se formerait aux environs de pH 5,3 et ne précipiterait qu'à partir de pH 6,9. Nous verrons d'ailleurs (cf. Ch. IV)que le phényloxinate de zinc présente d'autres particularités.

La position du premier saut de pH de la courbe de précipitation du phényloxinate de plomb (courbe (7), fig. 6) est normale, étant donné que nous avons utilisé une solution d'acétate de plomb (10 ml. CH_3COO^- N/20).

La courbe de précipitation du phényloxinate de cuivre (courbe (8), fig. 6) a une allure particulière, due à ce que la précipitation du chélate commence en milieu fortement acide : pH = 2,75 ; d'où la disparition du premier saut de pH.

Le complexe du cuivre est noir ; il semble donc que la coloration jaune signalée par IRVING, BUTLER & RING (44) lors d'une série d'essais sommaires avec quelques réactifs du groupe de l'oxine, était due à la phényloxine et non au phényloxinate.

Les courbes (1) à (6) sont équivalentes à des dosages potentiométriques de l'acidité libérée par la réaction de la phényloxine sur le cation - l'écart entre les deux sauts de pH étant proportionnel à la quantité de cation en solution - et à ce titre, susceptibles d'éventuelles applications analytiques.

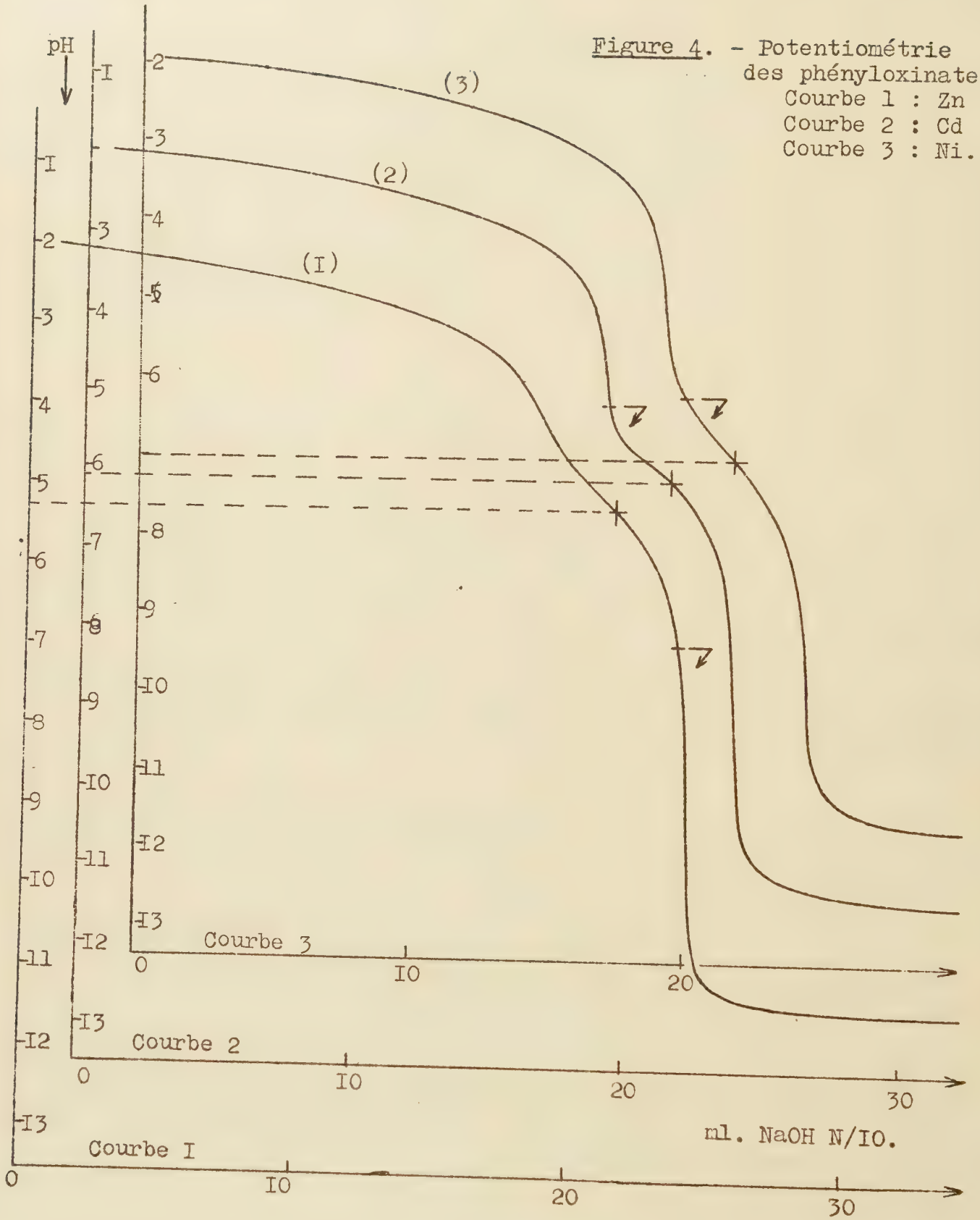
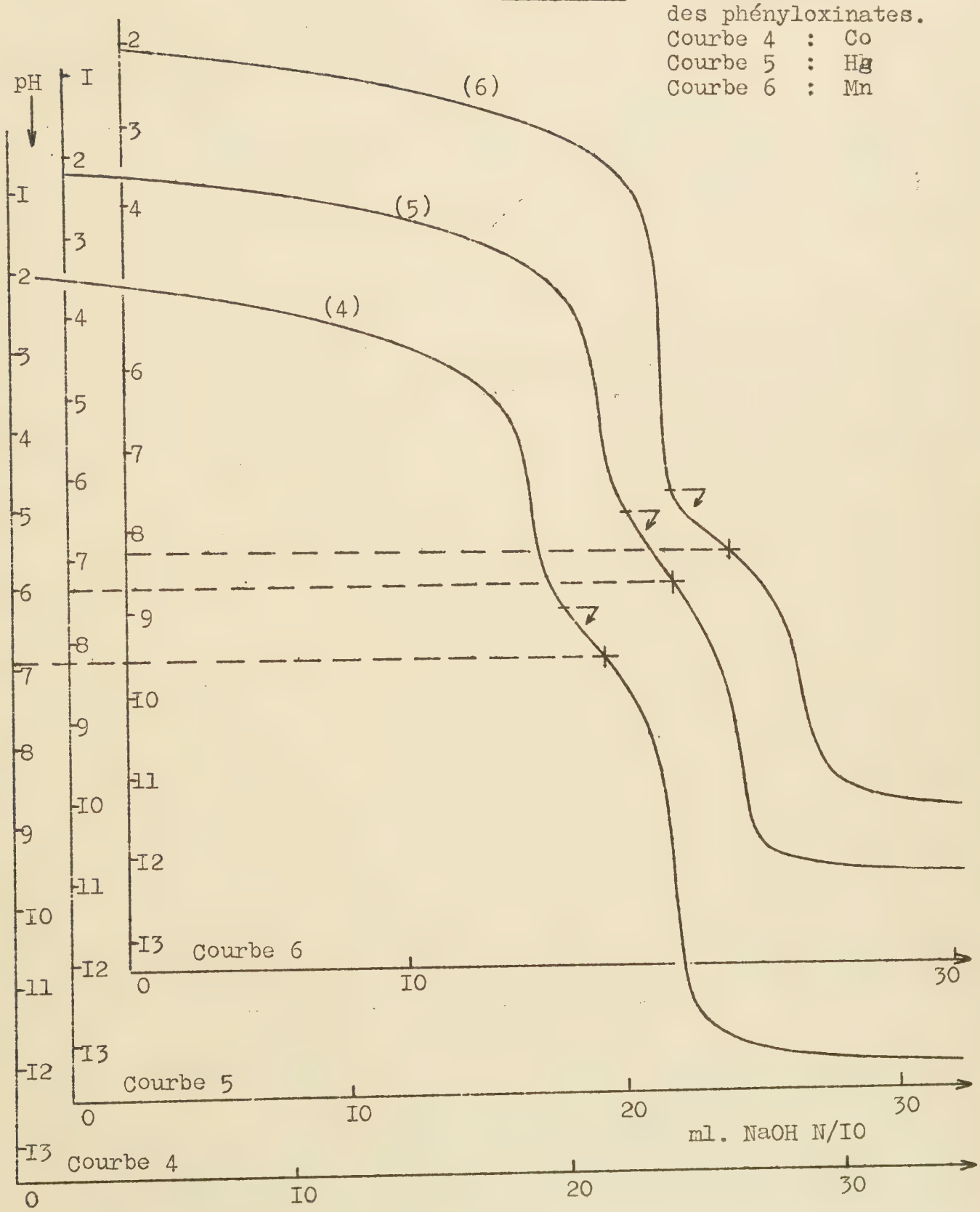


Figure 4. - Potentiométrie des phényloxinates
Courbe 1 : Zn
Courbe 2 : Cd
Courbe 3 : Ni.

Figure 5. - Potentiométrie des phényloxinates.
Courbe 4 : Co
Courbe 5 : Hg
Courbe 6 : Mn



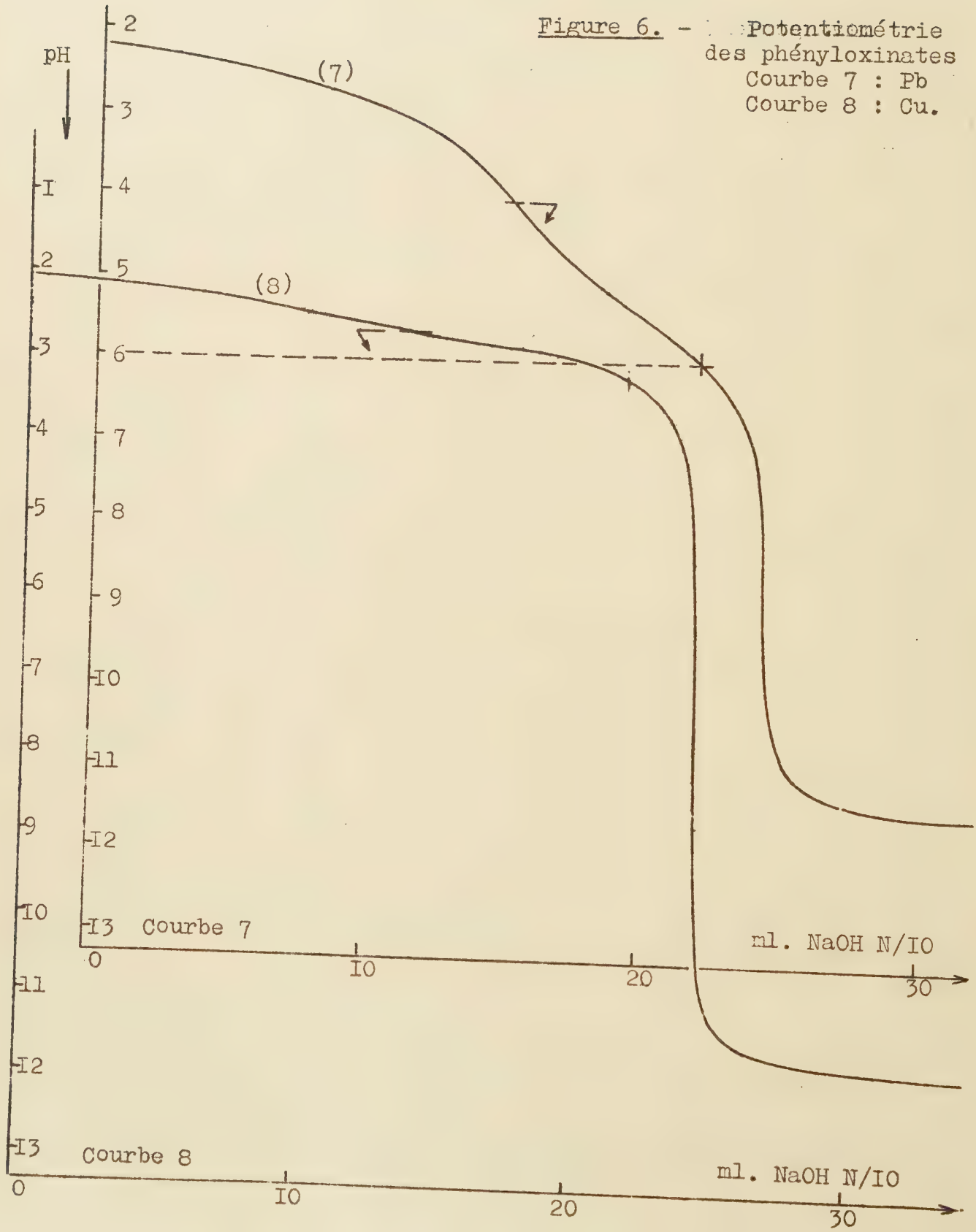


Figure 6. - Potentiométrie des phényloxinates
Courbe 7 : Pb
Courbe 8 : Cu.

2º - Cas particulier de Al^{3+}, Mg^{2+} et Cr^{3+}.

Avec aucun de ces trois cations la phényloxine ne donne de précipité.

Pour Al^{3+}, le résultat n'est pas surprenant. On sait depuis MERRITT & WALKER (42) que la méthyl-2-oxine ne donne pas de chélate avec Al^{3+}, pas même - selon PHILLIPS & PRICE (I35) - de chélate soluble. Aucune des autres oxines α -substituées (dont la phényl-2) qui ont été essayées par PHILLIPS et ses collaborateurs (45),(48)n'ont pu précipiter l'aluminium.

Dans le cas de Mg^{2+}, la courbe que nous avons obtenue était tout à fait semblable à la courbe de neutralisation du réactif seul, mise à part une légère déformation du côté alcalin due à la formation d'hydroxyde. Il en résulte que la phényloxine ne donne aucun chélate avec le magnésium. Ainsi donc, alors que l'oxine précipite Al^{3+} et Mg^{2+}, la méthyl-2-oxine précipite Mg^{2+} (3) mais non Al^{3+}, et la phényl-2-oxine ne précipite plus ni l'un ni l'autre de ces deux cations. Le tableau V résume le comportement des trois réactifs vis-à-vis de Al^{3+} et Mg^{2+}.

TABLEAU V.

Zones de précipitation des chélates de Al^{3+} et Mg^{2+}.

Cation	Oxine (3)	Méthyl-2-oxine	Phényl-2-oxine
Al^{3+}	3,85 - 4,7	Pas de précipité	Pas de précipité
Mg^{2+}	7,62 - 8,5	6,I0 - 8,7 (3)	Pas de précipité

Si l'on admet que la formation d'un chélate n'est possible que moyennant certaines conditions concernant les dimensions des ions et l'encombrement de la molécule, le tableau V met nettement en évidence l'influence de l'empêchement stérique : les gros ions, à partir du Nickel (rayon 0,69 Å), donnent des chélates avec les trois réactifs; avec Mg^{2+} (rayon 0,65 Å), il n'y a plus assez de place pour les deux molécules de phényloxine, et avec Al^{3+} encore plus petit, (rayon 0,50 Å) ni les molécules de phényloxine, ni celles de méthyloxine ne peuvent se fixer.

Le rayon ionique de Cr^{3+} est intermédiaire entre ceux de Al^{3+} et de Mg^{2+}. Les courbes tracées en présence ou non de phényloxine, sont analogues ; il se produit un précipité vert pâle, peu abondant, d'hydroxyde, mais aucune précipitation de chélate, alors que l'oxinate (I36) et le méthyl-2-oxinate (42) ont été décrits ou signalés. Ainsi, l'effet-d'ailleurs prévu (cf.(44)) - de l'empêchement stérique est

mis en évidence. Avec l'hydroxy-I-acridine, le chélate obtenu (I37) était $Cr(OH\text{-}I\text{-}Acr)_2 OH, 2 H_2O$; de même, avec la phényloxine, l'éventualité d'un chélate soluble tel que $Cr(PhOx)^{2+}$ n'est pas exclue.

De telles observations peuvent évidemment suggérer des séparations analytiques sur lesquelles nous n'insisterons pas faute de les avoir soumises au contrôle de l'expérience.

3º - Action de la phényloxine sur les cations Fe^{3+} et Fe^{2+}.

Avec Fe^{3+}, la courbe de pH (courbe(9), Fig. 7) rappelle celle du Cuivre (courbe (8), Fig. 6) ; mais en réalité, il se produit des réactions plus complexes. Au début de la neutralisation, la solution prend une teinte vert foncé de plus en plus intense ; puis il apparaît un trouble laiteux qui fait place, vers pH 4, à un précipité vert sombre, lequel se redissout en milieu alcalin : la solution prend alors une coloration rouille et il reste un précipité gélatineux d'hydroxyde.

Il est logique d'attribuer la coloration verte à la formation d'un chélate soluble analogue à ceux qui ont été obtenus avec l'oxine (I38), la méthyl-2-oxine (I35) et l'acide oxine-5-sulfonique (97), soit FeR^{2+}. La formation d'un chélate de ce type selon l'équation :

$$Fe^{3+} + HPhOx \rightleftharpoons Fe.PhOx^{2+} + H^+$$

ou même selon

$$Fe^{3+} + 2\ HPhOx \rightleftharpoons Fe(PhOx)_2^{\ +} + 2\ H^+$$

consomme de la soude et pourrait donner lieu à un saut de pH dont la position indiquerait d'ailleurs la formule du complexe ; mais en réalité, on n'observe rien de tel sur la courbe 9, peut-être parce que tout se passe dans la même zone de pH acides.

Par contre, dans le cas de Fe^{2+}, la courbe obtenue (courbe IO, Fig. 7) peut s'interpréter en attribuant les différentes inflexions aux réactions successives :

$$Fe^{2+} + HPhOx \rightleftharpoons Fe.PhOx^{+} + H^+$$

$$FePhOx^{+} + HPhOx \rightleftharpoons Fe(PhOx)_2 + H^+$$

et $NH_4^{\ +} + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH$ pour le dernier saut, dû à l'emploi de sel de Mohr (IO ml. M/40)[4] pour la solution cationique. On observe dès pH 3, une coloration verte, et à pH 4,20 la formation d'un précipité vert sombre.

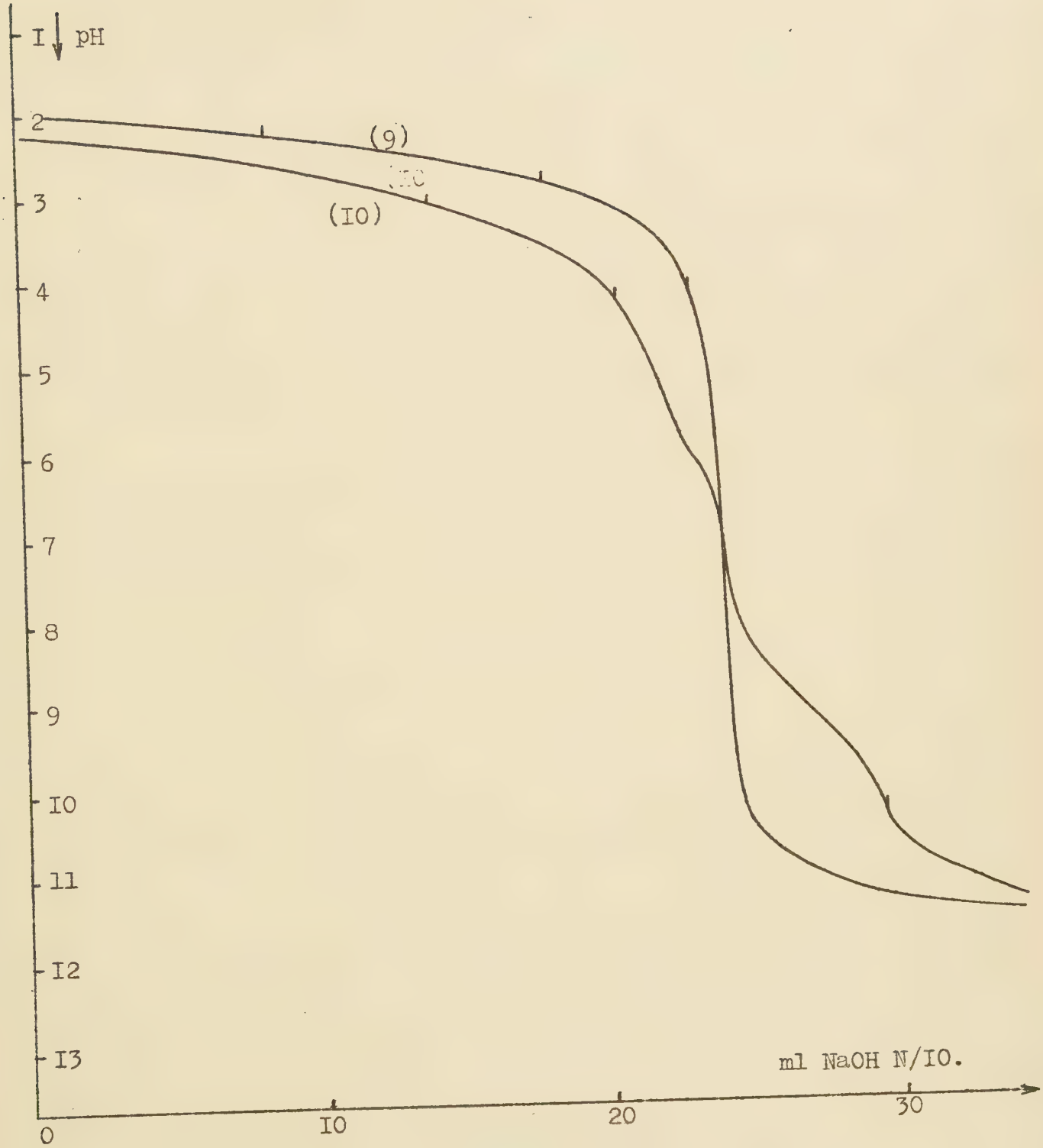


Figure 7. - Potentiométrie. Courbe 9 : Fe^{3+}
Courbe IO: Fe^{2+}

La détermination de la formule des complexes en solution se fait d'ordinaire par différentes méthodes (cf. PHILLIPS (97)),dont le type est la méthode de JOB (139), dite "des variations continues", où la mesure de l'absorption de la lumière par la solution de pH convenable à une longueur d'onde déterminée sert à connaître la quantité de complexe soluble en fonction des concentrations en cation et en réactif. Nous avons envisagé d'appliquer la méthode de JOB au complexe vert que donne Fe^{3+} avec la phényloxine ; mais une expérience préliminaire (mesure à 680 m µ de l'absorption en fonction du pH, en milieu hydroalcoolique 50° G.L. avec Fe^{3+} / HPhOx = 1/3; Fig. 8), a montré que lorsque le pH croît, la formation du chélate est favorisée, mais ne devient pas complète ; à partir de pH 3,2 environ, l'absorption décroît en fonction du temps, en même temps que la solution se trouble avec apparition de flocons brun-jaunes. Il n'était donc pas possible, dans ces conditions, d'appliquer la méthode de JOB à la coloration (d'ailleurs peu intense) obtenue avec les ions ferriques.

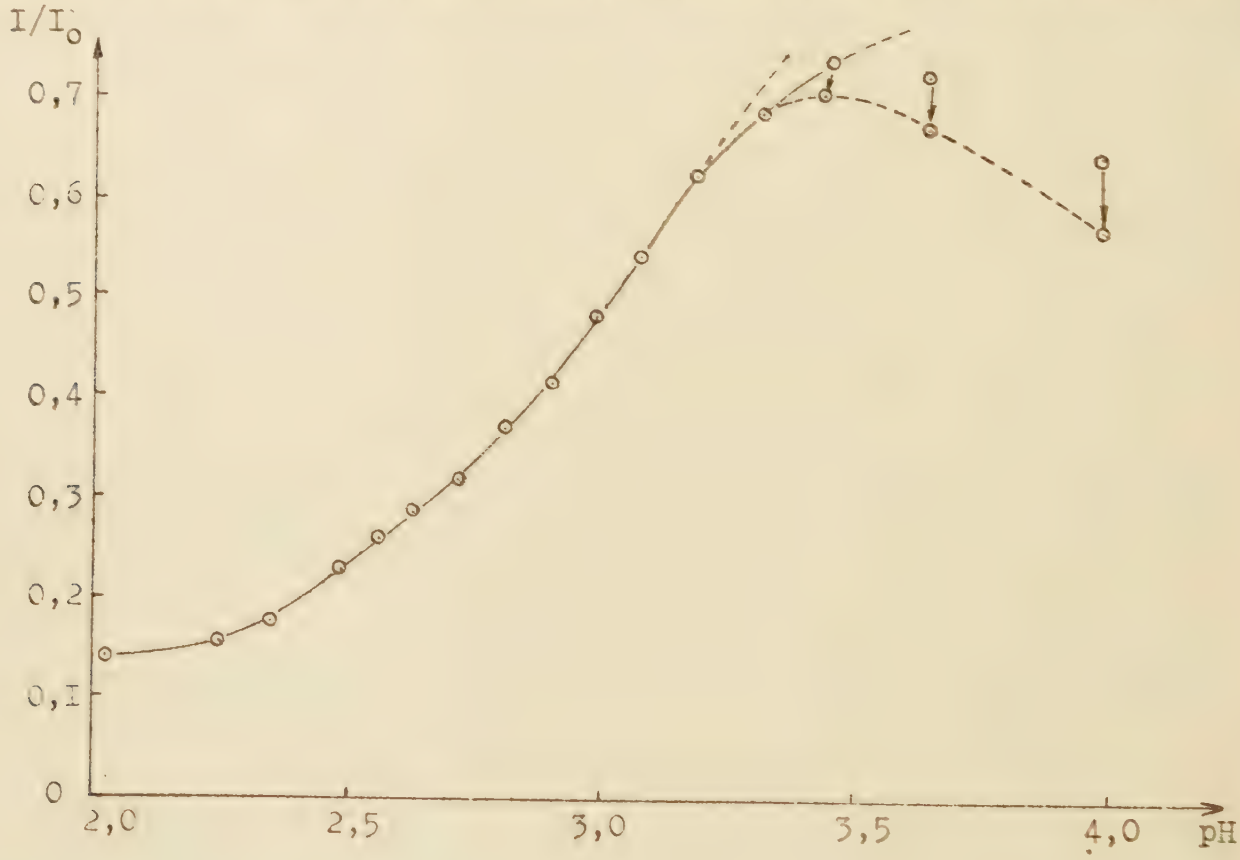


Figure 8. - Formation d'un complexe soluble entre Fe^{3+} et la phényloxine. Courbe de l'absorption de la solution (λ = 680 mµ)en fonction du pH.

Rien ne prouve, d'autre part, qu'il n'y a pas réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} par le réactif (auquel cas la méthode de JOB pourrait facilement conduire à une conclusion erronée : $Fe^{III}\ Ox_2^+$ au lieu de $Fe^{II}\ Ox^+$, par exemple). PHILLIPS & PRICE (135) voient là l'explication du fait que la méthyl-2-oxine donne avec Fe^{3+} une coloration en milieu nitrique ou perchlorique, mais non en milieu chlorhydrique ; et FREEMAN & LYONS (137) ont observé que l'hydroxy-I-acridine donne le même complexe 2/I avec Fe^{3+} et Fe^{2+}.

Cependant, nous avons noté que la méthyl-2-oxine, tout comme l'oxine, donne avec les ions ferreux, une intense coloration verte. Ceci nous incite à envisager comme autre explication possible le rôle de la constante de stabilité et la concurrence éventuelle des autres complexes solubles que peut donner le fer avec les anions de la solution : un dosage colorimétrique sensible du fluor a été réalisé par FAHEY en mettant à profit une telle concurrence entre l'ion fluoferrique $[FeF_6]^{3-}$ et le complexe stable de Fe^{3+} avec le Ferron.

De l'examen de l'ensemble des faits précédents, nous pensons pouvoir conclure à l'intervention de l'empêchement stérique pour expliquer le peu de stabilité des colorations obtenues avec la méthyl et la phényloxine et les ions ferriques. Ceci n'exclut d'ailleurs pas l'éventualité de phénomènes de réduction ; la thermogravimétrie devrait pouvoir fournir un complément d'informations. (cf. Ch. IV).

4º - Action de la phényloxine sur les anions MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} et VO_3^-.

Nous ferons remarquer que les molybdate, tungstate et vanadate de phényloxine, insolubles en milieu très acide, se redissolvent en milieu alcalin, de sorte que la véritable courbe de précipitation est celle obtenue en partant du milieu alcalin. Dans chaque cas, nous avons cependant tracé les courbes en faisant d'abord croître le pH et en le faisant décroître ensuite.

L'allure particulière de la courbe pour le molybdène (courbe 11, Fig. 9) avec ses trois inflexions B, C et D, s'explique très bien si l'on tient compte de ce que le sel utilisé était le molybdate $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24}, 4\ H_2O$; les proportions relatives des réactifs initialement en présence sont en effet : 2 HPhOx, I MoO_4, 6/7 NH_4, et 9 I/7 H^+. En milieu très acide le molybdate de phényloxine est précipité, ce que l'on peut traduire par la réaction globale :

$$MoO_4^{2-} + 2\ HPhOx + 2\ H^+ \rightleftharpoons MoO_2(PhOx)_2 \downarrow + 2\ H_2O.$$

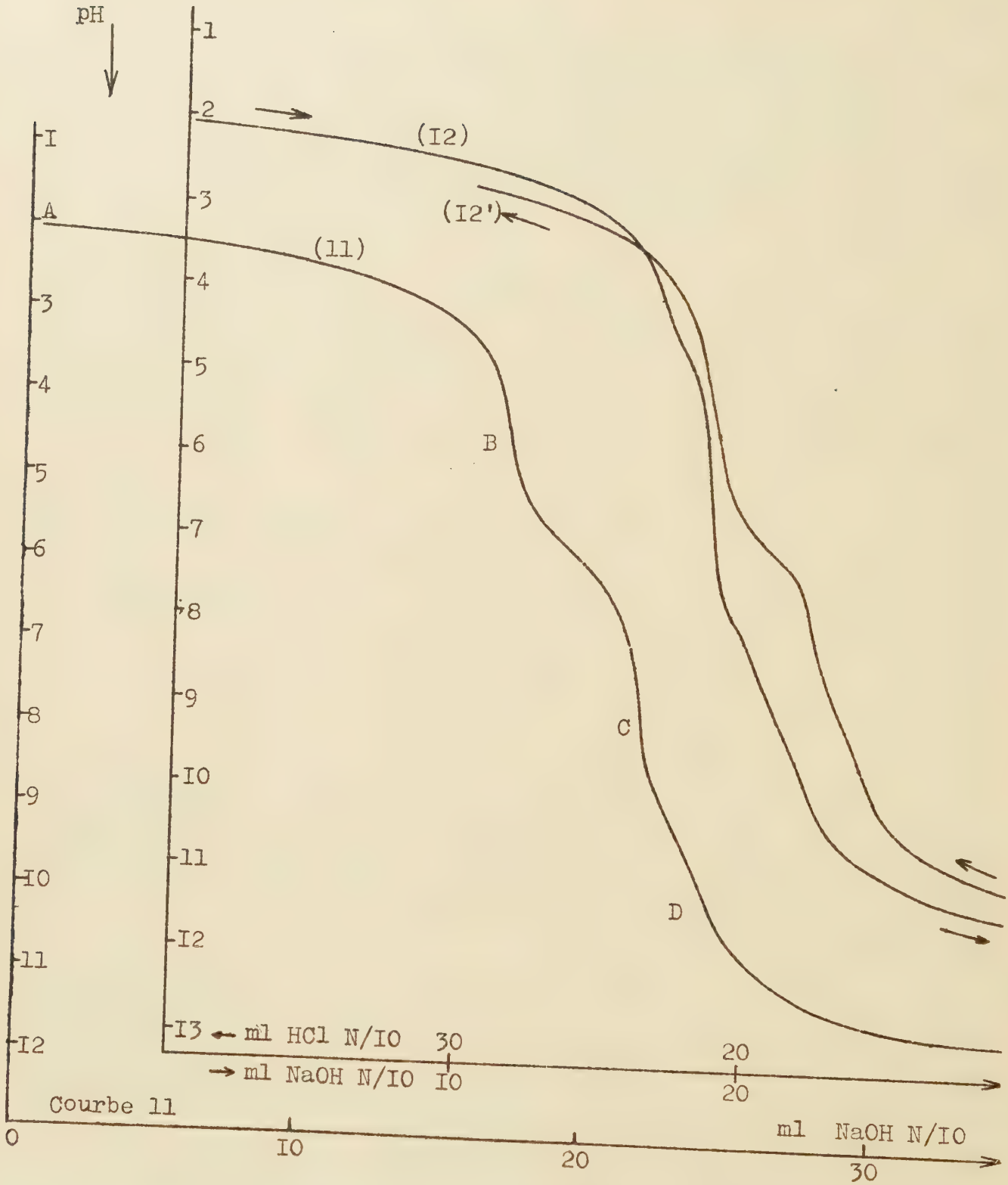


Figure 9. - Potentiométrie (Courbe 11 : Mo
Courbe I2 : W (aller)
courbe I2' : W (retour)

La portion A B de la courbe correspond à la neutralisation de l'excès d'acide (7 I/7 H^+, nécessitant I7,8 ml. de soude N/IO) ; B C correspond à la redissolution du précipité et consomme 5 ml. de soude ; enfin, C D est due à l'équilibre :

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4 OH$$

(6/7 NH_4^+, soit 2,I ml. de soude N/IO). La courbe obtenue en partant du milieu alcalin est analogue ; la précipitation du molybdate de phényloxine commence à pH $\leqslant$ 5,95.

Dans le cas de W (courbes I2 et I2', fig. 9), il y a également précipitation en milieu fortement acide ; lorsque le pH augmente, le précipité (jaune) se redissout, mais il reste un précipité blanc ; ensuite apparaît un autre précipité jaune qui se redissout peu à peu en milieu très alcalin. La courbe (courbe I2) est différente de celle de Mo (courbe 11) ; il y a vraisemblablement interférence de l'acide tungstique, beaucoup moins soluble que l'acide molybdique, surtout en présence d'alcool. Par contre, la courbe de retour (courbe I2') rappelle celle de Mo.

Enfin, dans le cas du vanadium, il se formait encore un précipité jaune en milieu acide, mais il était encore moins possible de tirer des renseignements de la courbe obtenue, pourtant reproductible.

CHAPITRE IV.

-----=ooOoo=----

ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES PHENYL-2-OXINATES.

I. - MODE OPERATOIRE.

L'étude thermogravimétrique était destinée à nous fournir des renseignements sur la composition des chélates obtenus par précipitation (formule des sels anhydres - taux d'hydratation), et sur la stabilité thermique des molécules d'eau d'hydratation et du chélate organo-métallique lui-même. Rappelons qu'une étude analogue a été faite par BORREL & PÂRIS pour les oxinates et méthyl-2-oxinates (I), (2),(4).

Il est indispensable, pour avoir des résultats valables, de partir de produits bien définis, exempts de tout excès du réactif ayant servi à les préparer, et possédant, à la température ordinaire, leur taux normal d'eau d'hydratation. Une série d'une vingtaine d'essais avec des conditions de précipitation variées pour les phényl-oxinates de zinc, cobalt et nickel a permis d'établir les points suivants:

Iº/ - La précipitation du chélate doit se faire à froid ; si l'on chauffe, pendant ou après la précipitation, il y a déshydratation du produit et souvent redissolution, plus ou moins complètes selon le pourcentage d'alcool présent dans le milieu;

2º/ - Même à froid, la présence d'alcool peut présenter des inconvénients : si le phényloxinate de nickel précipite avec sa molécule d'eau, même en présence de 57 % d'alcool, par contre, le phényloxinate de cobalt précipité en présence de 45 % d'alcool n'a que 0,6 à 0,7 molécule d'eau au lieu de I,0, et avec 50 % d'alcool la précipitation ne se produit plus.

Il n'est pas possible de réduire la teneur en alcool du milieu hydro-alcoolique car alors la phényloxine précipite en même temps que le chélate ; c'est ainsi qu'un phényloxinate de zinc préparé en présence de 33 % d'alcool contenait environ 80 % de phényloxine libre. Et s'il y a assez d'alcool pour éviter la coprécipitation du réactif, on risque d'obtenir des chélates partiellement déshydratés. Le problème a été résolu en remplaçant une partie de l'alcool par de l'éther. Le milieu (homogène) que nous avons utilisé : eau-alcool 30 % - éther I5 %, ne contenait plus assez d'alcool pour gêner la fixation des molécules d'eau d'hydratation, et l'éther empêchait toute coprécipitation de phényloxine.

Les phényloxinates ont donc été préparés en neutralisant à froid par NaOH N, jusqu'à la valeur convenable du pH déduite des courbes du chapitre précédent, des solutions contenant des quantités correspondantes d'ion métallique et de réactif, après avoir amené le milieu à la composition désirée en ajoutant les volumes d'alcool et d'éther nécessaires. Le précipité était alors lavé 2 fois par décantation avec 20 ml. de mélange eau-alcool 30 % - éther I5 %, recueilli sur creuset filtrant Pyrex porosité 3 ou 4, et séché une nuit par aspiration d'un courant d'air - débarrassé de ses poussières - à travers le filtre.

La courbe thermogravimétrique était obtenue à l'aide de la thermobalance CHEVENARD, en atmosphère ordinaire.

Poids initial de précipité analysé : 300 à 400 mg.

Sensibilité utilisée : 200 mg. correspondaient à I54-I55 mm. sur le papier photographique traité.

Régime thermique : montée linéaire de 3ºC environ par minute (700º C en 4 heures), puis maintien 2 heures à température constante voisine de 700º C.

II. - RESULTATS.

Les formules des chélates ont été établies en comparant les pertes de poids expérimentales avec celles calculées, connaissant la nature des résidus : ZnO, CuO, NiO, Co_3O_4, PbO, CdO, MoO_3, Tl métal ; dans le cas du mercure, la volatilité de HgO (ou de Hg) ne permet pas de mesurer exactement la perte de poids correspondant à la décomposition, mais l'allure de la courbe permet d'affirmer que le chélate est anhydre. D'autre part, les résultats douteux obtenus dans le cas du phényloxinate de manganèse nous incitent à donner sous réserves la formule indiquée plus loin.

Les pertes de poids totales ont été mesurées par pesée du creuset avec son couvercle avant et après l'opération ; les pertes partielles dues à la déshydratation sont connues en mesurant sur le papier la distance verticale séparant les deux paliers correspondant l'un au chélate hydraté, l'autre au chélate anhydre. La précision de ces dernières mesures n'est pas excellente, la perte de I molécule d'eau donnant sur la courbe une variation de 8 à I0 mm. seulement.

Les températures θ_1 (début de déshydratation) et θ_2 (début de décomposition) correspondent aux points où la courbe quitte l'horizontale. Il n'était pas possible de déterminer ces points avec exactitude, car la courbe quittait l'horizontale très tangentiellement ,

sans, point anguleux. Il est bien entendu que θ_I et θ_2 n'ont qu'une valeur relative ; ces températures dépendent de la vitesse de chauffage du chélate. Pour cette raison, le régime thermique était le même que celui utilisé par BORREL & PARIS pour les oxinates (I) et les méthyl-oxinates (2), de façon à permettre une comparaison valable des résultats.

Le tableau VI donne, pour une série de phényloxinates, le nombre de molécules d'eau d'hydratation, la couleur du chélate solide, les températures θ_I et θ_2 et les pertes de poids expérimentales et théoriques.

TABLEAU VI.

Phényloxinate	Couleur	Températures θ_I ºC.	Températures θ_2 ºC.	Perte de poids % totale Expérimentale *	Perte de poids % totale Théorique	Perte de poids % par déshydratation Expérimentale	Perte de poids % par déshydratation Théorique
$Cu(PhOx)_2$, 2 H_2O	Noir verdâtre	45	2I5	84,7 85,3 85,3	85,3 " "	6,75* 7,9 7,5	6,67 " "
$Zn(PhOx)_2$, anh.	Jaune vif	-	330	83,5 84,6 84,8	83,9 " "	- - -	- - -
$Cd(PhOx)_2$, I H_2O	Jne foncé	45	335	78,0	77,5	3,3	3,I5
$Ni(PhOx)_2$, I H_2O	Jaune foncé	95	3I0	85,7 84,8 85,3	85,6 " "	3,9 3,35 -	3,48 " "
$Co(PhOx)_2$, I H_2O	Brun jaune **	95	295	84,4 84,4	84,5 "	3,75 4,I	3,48 "
$Pb(PhOx)_2$, 2 H_2O	Jaune	50	295	67,5	67,35	5,25	5,27
$Hg(PhOx)_2$(?), anh.	Jne orange	-	I75	I00	66,2	-	-
$Mn(PhOx)_2$ I H_2O	Brun clair	60	3I5	-	-	3,7	3,5I
$Tl(PhOx)_3$, I H_2O	Orange	50	I90	75,7	76,8	2,0	2,04
$MoO_2(PhOx)_2$, anh.	Jaune	-	300	75,6	74,7	-	-

* par pesée. Toutes les autres valeurs ont été mesurées sur le papier photographique.

** nuance très variable.

Quelques courbes thermogravimétriques sont reproduites dans les figures IO, 11 et I2. La décomposition des chélates n'est pas toujours régulière comme dans le cas de Pb (courbe 6), Zn (courbe 2), Mn (courbe 7) ou Cd (courbe 3) ; on observe souvent un accident peu après le début de la décomposition (Ni (courbe 4), quelquefois un ralentissement marqué : Cu (courbe 1) entre 340 et 530º C, Tl (courbe 8) entre 330º et 520º C, Mo (courbe 9) entre 380 et 5IOº C.

La décomposition des phényloxinates de nickel (courbe 4) et de cobalt (courbe 5) s'accélère à partir de 620ºC environ ; il faut attribuer ce fait au phénomène déjà signalé par BORREL & PÂRIS à propos des oxinates et des méthyloxinates de ceuxdeux métaux : décomposition conduisant au métal, suivie d'une réoxydation, laquelle explique l'allure particulière des courbes immédiatement avant le palier final. Il faut considérer que la réoxydation commence et peut même être terminée avant la fin de la décomposition, comme le montre très nettement la courbe 5. Dans tous les cas, le changement d'allure de la décomposition est marqué par une brusque augmentation de la pente de la courbe: vers 500º C pour les oxinates (I) et les méthyloxinates (2), nettement plus haut (620º C) pour les phényloxinates. On peut conclure de ces observations que les produits de décomposition de la phényloxine sont moins réducteurs que ceux de l'oxine ou de la méthyloxine.

Pour tous ces phényloxinates la décomposition était complète au bout d'un certain temps de chauffage à 700º C (I heure 30 au maximum).

Quelques autres chélates ont été également soumis à l'analyse thermogravimétrique, mais les résultats obtenus étaient plus difficiles à interpréter. Ainsi, les courbes obtenues avec W (pertes de poids totales observées : 32,5; 36,2 et 37,I %) et V ne nous ont pas permis de conclusions intéressantes.

Nous avons préparé, en milieu sulfurique, un phényloxinate d'argent, produit vert-olive dont la composition se rapprocherait de [Ag(PhOx)] , HPhOx. Pertes de poids : observée 75,6 ; calculée 79,0; départ de la partie organique en deux temps, avec un palier intermédiaire (incliné) correspondant à peu près au complexe I/I. Le produit initial serait donc analogue à certains chélates signalés avec l'oxine par FOX (I4I), et par HEIN & REGLER (I40).

Pour Fe^{2+} et Fe^{3+}, nous avons fait quelques essais également avec l'oxine et la méthyl-2-oxine. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII, où les pertes de poids sont calculées pour les chélates anhydres.

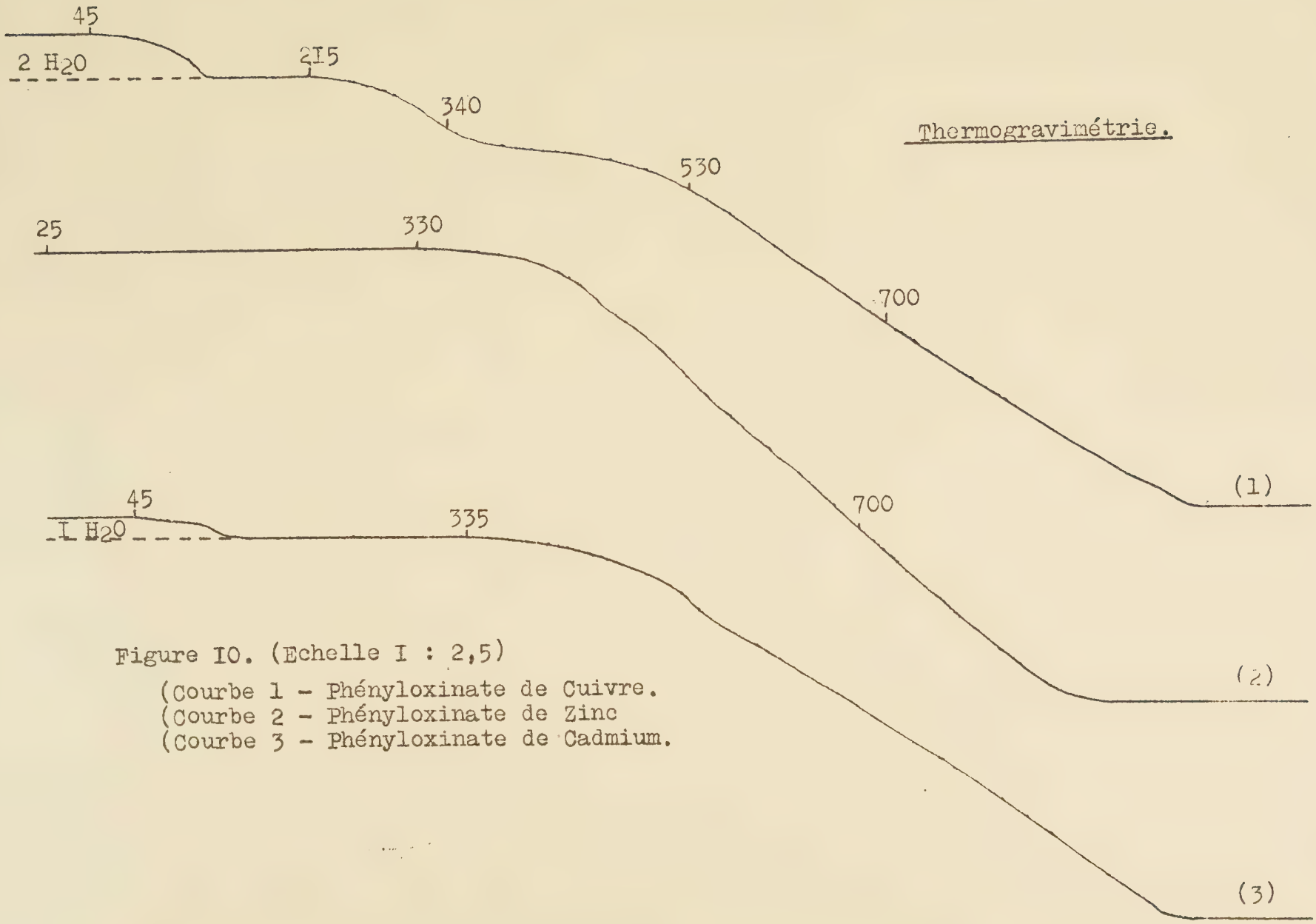


Figure IO. (Echelle I : 2,5)

(Courbe 1 - Phényloxinate de Cuivre.
(Courbe 2 - Phényloxinate de Zinc
(Courbe 3 - Phényloxinate de Cadmium.

Thermogravimétrie.

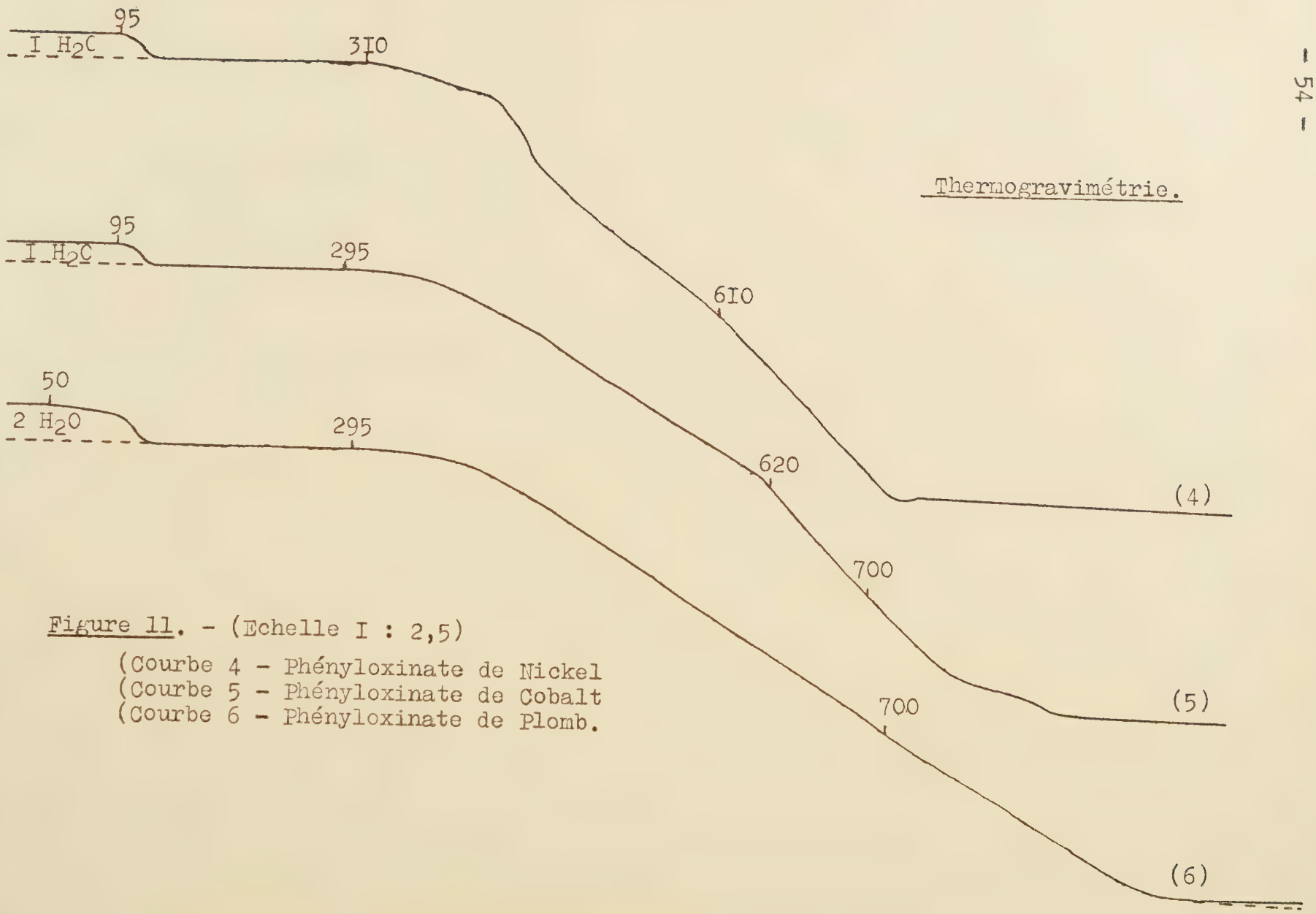


Figure 11. - (Echelle I : 2,5)

(Courbe 4 - Phényloxinate de Nickel
(Courbe 5 - Phényloxinate de Cobalt
(Courbe 6 - Phényloxinate de Plomb.

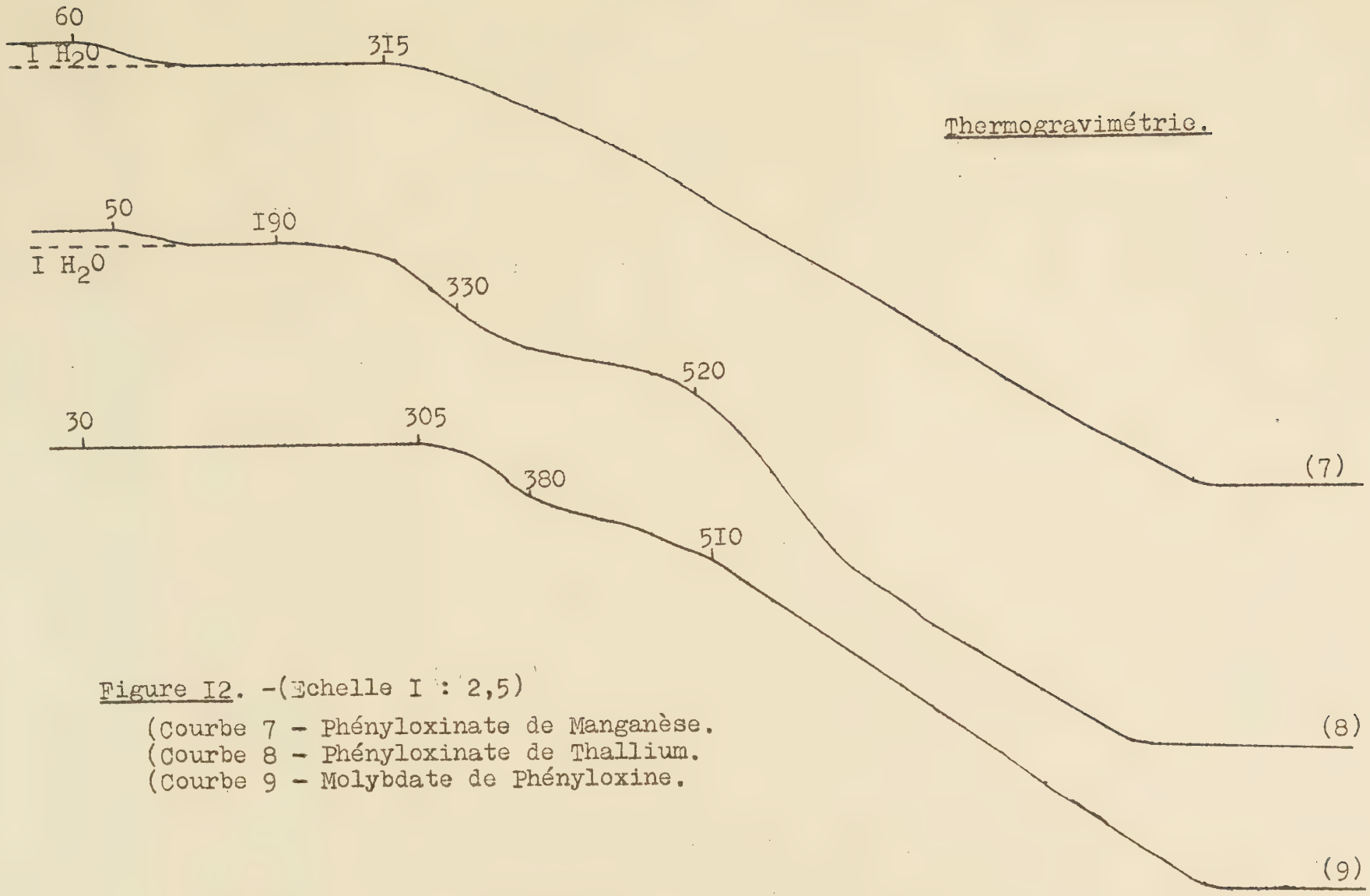


Figure I2. -(Echelle I : 2,5)

(Courbe 7 - Phényloxinate de Manganèse.
(Courbe 8 - Phényloxinate de Thallium.
(Courbe 9 - Molybdate de Phényloxine.

TABLEAU VII.

Pertes de poids %	Fe^{2+} observé	Fe^{2+} calculé	Fe^{3+} observé	Fe^{3+} calculé
Oxine	76,0 θ_2 = 295	76,8 *	$FeOx_3$ cf (1)	
Méthyl-2-oxine	79,6 θ_2 = 260	78,6	75,0	84,9
Phényl-2-oxine	8I,6 θ_2 = 275	83,9	79,6	88,9

* Déjà signalé (I30b).

Tous ces produits étaient noirs ou d'un vert très sombre; le phényloxinate ferreux était vert-olive foncé. Aucun n'était anhydre, mais tous se déshydrataient très lentement entre 40 et 200º C. D'après les résultats du tableau VII, il semble bien que Fe^{2+} donne avec chacun des trois réactifs un chélate normal : $Fe^{II}Ox_2$, $Fe^{II}(MeOx)_2$ et $Fe^{II}(PhOx)_2$; alors qu'avec Fe^{3+} les deux oxines α substituées ne peuvent donner de complexe 3/I analogue à celui qui a été obtenu avec l'oxine elle-même, soit qu'il y ait réduction de Fe^{3+}, soit que l'effet stérique du groupement α -CH_3 ou α -C_6H_5 empêche la fixation de plus de deux molécules de réactif sur l'ion Fe^{3+} - dont la rayon (0,62 Å) est assez petit. Nous sommes donc conduit à des observations analogues à celles du chapitre précédent (III - C - 3º/) sans cependant que la thermogravimétrie nous permette de décider entre les deux explications envisagées. La seconde - empêchement stérique - nous semble toutefois plus plausible.

III. - DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Il est intéressant de rapprocher les résultats du tableau VI de ceux précédemment publiés par BORREL & PARIS (I),(2), pour les oxinates et méthyloxinates. Nous comparerons en particulier les nombres de molécules d'eau fixées et leur stabilité pour les différents chélates hydratés ; nous examinerons également la stabilité des chélates anhydres.

Afin de compléter les données antérieures, nous avons préparé et soumis à l'analyse thermogravimétrique quelques oxinates (Pb^{2+}, Hg^{2+}) et méthyloxinates (Cd^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}). Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau VIII.

TABLEAU VIII.

Chélate	Perte % par déshydratation		Nombre de moles H_2O	θ_I	Perte % par décomposition du chélate anhydre		θ_2	Mode de préparation
	observée	calculée			observée	calculée		
$Cd(MeOx)_2$	0	-	0	-	70,I5	70,05	3I0	a, b
$Mn(MeOx)_2$	4,55	4,62	I	I25	78,4	78,7	295	c
$Hg\ Ox_2$ (?)	0	-	0	-	I00	-	I30	a, b
$Hg(MeOx)_2$(?)	3,5	3,4	I	45	I00	-	~I20	c
$Pb\ Ox_2$	6,9	6,8	2	45	55,6	55,0*	280	b
"	3,9	3,5	I	I30	57,9	58,2**	285	c
"	0	-	0	-	59,2	"	285	a
$Pb(MeOx)_2$	4,3	3,33	I,3	45	58,4	57,4*	275	b
"	4,3	pour I H_2O	I,3	45	58,3	-	275	c
"	4,2		I,3	55	57,5	60,2**	280	a

* Calculé pour PbO.
** Calculé, pour Pb.
Le produit résiduel était tantôt PbO, tantôt Pb métal qui se réoxyde lentement.

a. Produit préparé à chaud selon le mode opératoire utilisé par BORREL & PÂRIS.
b. Produit préparé et filtré à froid, et séché par aspiration d'un courant d'air.
c. Mode de préparation intermédiaire : précipitation à 60-70º. Dans tous les cas, le milieu était tamponné à l'acétate d'ammonium.

Ont déjà été signalés : l'oxinate de Plomb (5) et le méthyloxinate de plomb (78), ainsi que des composés variés avec le mercure.

A. - Nombre de molécules d'eau.

Le tableau IX donne le nombre de molécules d'eau fixées sur les oxinates, méthyl-2- et phényl-2-oxinates d'un certain nombre de métaux.

TABLEAU IX.

Nombre de molécules H_2O	Al^{3+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Tl^{3+}	Mo
Oxinates	0	2	2	2	2	2	2	2	0	0 à 2	I	I/8
Méthyloxinates	NC*	I	I	I	I	0	I	II	I	I,3	0	I/8
Phényloxinates	NC	NC	I	I	0	I	2	I	00	2	I	0

* NC : Ne donne pas de chélate.

En examinant ce tableau on constate d'abord que, comme la méthyloxine, la phényloxine laisse moins de possibilités de fixation d'eau sur ses chélates que l'oxine : on a le plus souvent des phényloxinates et des méthyloxinates avec une molécule H_2O, alors que les oxinates en ont deux. Sans doute ceci est-il dû à l'éffet stérique du groupement α-substitué.

Mais on note un certain nombre d'exceptions :

a) Le phényloxinate de zinc et le méthyloxinate de cadmium sont anhydres, alors que le phényloxinate de cadmium et le méthyloxinate de zinc sont monohydratés. D'autres particularités ont été observées dans le comportement de ces deux métaux. Notons que la stabilité de la molécule d'eau fixée sur le phényloxinate de cadmium est anormalement faible (cf. plus loin, § B et C) ;

b) Le phényloxinate de cuivre possède deux molécules d'eau, alors que des cations de rayon ionique équivalent (Co^{2+} : 0,72; Ni^{2+}: 0,69; Cu^{2+} : 0,70) donnent, dans les mêmes conditions, des chélates monohydratés. Notons ici que la signification d'une comparaison avec l'oxinate et le méthyloxinate de cuivre peut être limitée par le fait que les modes opératoires de précipitation sont différents, ces deux derniers chélates ayant été précipités à chaud et le phényloxinate à froid;

c) Cette dernière remarque s'applique au cas du thallium : préparé dans les mêmes conditions que l'oxinate et le méthyloxinate, le phényloxinate serait très vraisemblablement anhydre.

d) Le cas du plomb est analogue : si le phényloxinate est dihydraté, nous avons vérifié que l'oxinate préparé dans les mêmes conditions (à froid) l'est également, alors qu'en opérant à chaud, on obtient un produit anhydre. Nous avons obtenu également, en opérant dans des conditions intermédiaires, un oxinate avec un peu plus de I H_2O , mais pas le produit à I,5 H_2O signalé par FOX (I4I). Quant aux méthyloxinates, ceux que nous avons préparés dans différentes conditions avaient tous environ I,3 molécule d'eau;

e) Enfin, avec le mercure, seul le méthyloxinate peut fixer une molécule d'eau. Dans ce cas, comme dans le précédent, nous avons affaire à de gros ions (Hg^{2+} : I,I0 ; Pb^{2+} : I,2I) ; il est possible que l'empêchement stérique perde de son importance et que la fixation d'eau soit alors surtout une question d'affinité.

B. - Stabilité des molécules d'eau.

Les températures θ_I de début de déshydratation des chélates des trois réactifs sont réunies dans le tableau X. Le graphique de la figure I3 représente ces mêmes résultats et permet d'en avoir beaucoup plus facilement une vue d'ensemble.

TABLEAU X.

θ_I	Mg	Ni	Co	Zn	Cd	Cu	Mn	Mo
Oxinates	I20	I20	II5	70	II6	60	II7	I40
Méthyl-oxinates	I30	2I5	I50	I30	anh.	II0	I25	I70
Phényl-oxinates	NC	95	95	anh.	45	45	60	anh.

Il apparaît immédiatement que l'ordre croissant des stabilités des molécules d'eau pour les chélates d'un même métal avec les 3 réactifs est bien déterminé :

θ_I : phényloxinates < oxinates < méthyloxinates.

Cet ordre est également celui des basicités croissantes.

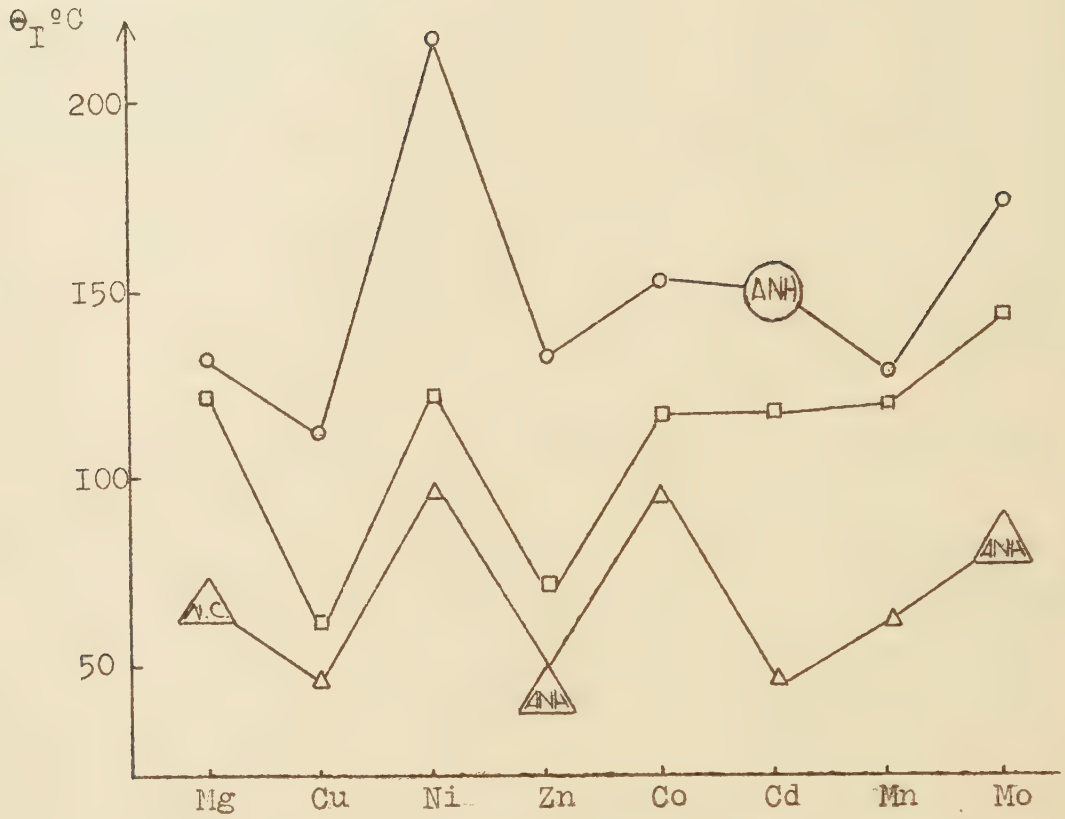


Fig. 13. - Températures θ_I de déshydratation des chélates.
□ : Oxinates. o : Méthyloxinates. Δ : Phényl-2-oxinates.

Si maintenant on compare entre eux les ordres croissants de stabilité de l'eau, pour les divers chélates de chacun des réactifs :

Oxinates : Cu < Zn < Mg, Mn, Cd, Co, Ni < Mo.

Méthyloxinates : Cu < Mn < Zn, Mg < Co < Mo < Ni.

Phényloxinates : Cu, Cd < Mn < Co, Ni

on constate que ces trois séries sont, quoique assez grossièrement, nettement parallèles.

Pb, Tl et Hg ne figurent pas dans ce qui précède : ces trois métaux donnent des chélates dont les molécules d'eau, lorsqu'il y en a, sont peu stables (θ_I = 45-50° C). Notons cependant une exception intéressante, car elle met bien en relief l'influence que peut avoir le mode opératoire suivi pour la précipitation non seulement sur le nombre, mais même sur la stabilité des molécules d'eau : outre l'oxinate de

plomb à 2 H_2O (θ_I = 45ºC), nous avons obtenu, en opérant dans des conditions différentes, un chélate dont l'eau (environ I molécule) était stable jusqu'à I30ºC. Il semble donc que la fixation d'eau pourrait se faire de deux façons différentes sur un tel chélate.

C. - Stabilité des chélates anhydres.

Le tableau XI réunit les températures θ_2 de début de pyrolyse des divers oxinates, méthyl et phényloxinates étudiés.

TABLEAU XI.

θ_2	Mg	Ni	Co	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe^{II}	Hg	Tl	Pb	Mo
Oxinates	375	340	305	305	345	300	320	295	I30	I65	285	325
Méthyl-oxinates	3I0	300	280	255	3I0	2I0	295	260	I20	I45	260	260
Phényl-oxinates	NC	3I0	295	330	335	2I5	3I5	275	I75	I90	295	300

Comme précédemment, rangeons les différents chélates de chacun des trois réactifs par ordre de stabilités croissantes :

Oxinates Hg < Tl < Pb < Fe^{II} < Cu < Zn, Co < Mn < Ni < Cd < Mg (a)

Méthyloxinates Hg < Tl < Cu < Fe^{II}, Pb, Zn < Co < Mn < Ni < Cd < Mg (b)

Phényloxinates Hg < Tl < Cu < Fe^{II} < Pb, Co < Ni < Mn < Zn < Cd (c)

Il est clair que l'ordre est le même pour les trois réactifs; mis à part un petit nombre d'exceptions, les séries (a),(b) et (c) sont indéniablement parallèles.

Les résultats du tableau XI ont été également représentés graphiquement sur la figure I4. Il apparaît immédiatement sur ce graphique que la stabilité des phényloxinates est intermédiaire entre celles des méthyloxinates et des oxinates, sauf en ce qui concerne les chélates de Hg, Pb et Tl (phényloxinates > oxinates), et sauf le cas particulier du phényloxinate de zinc, anormalement stable.

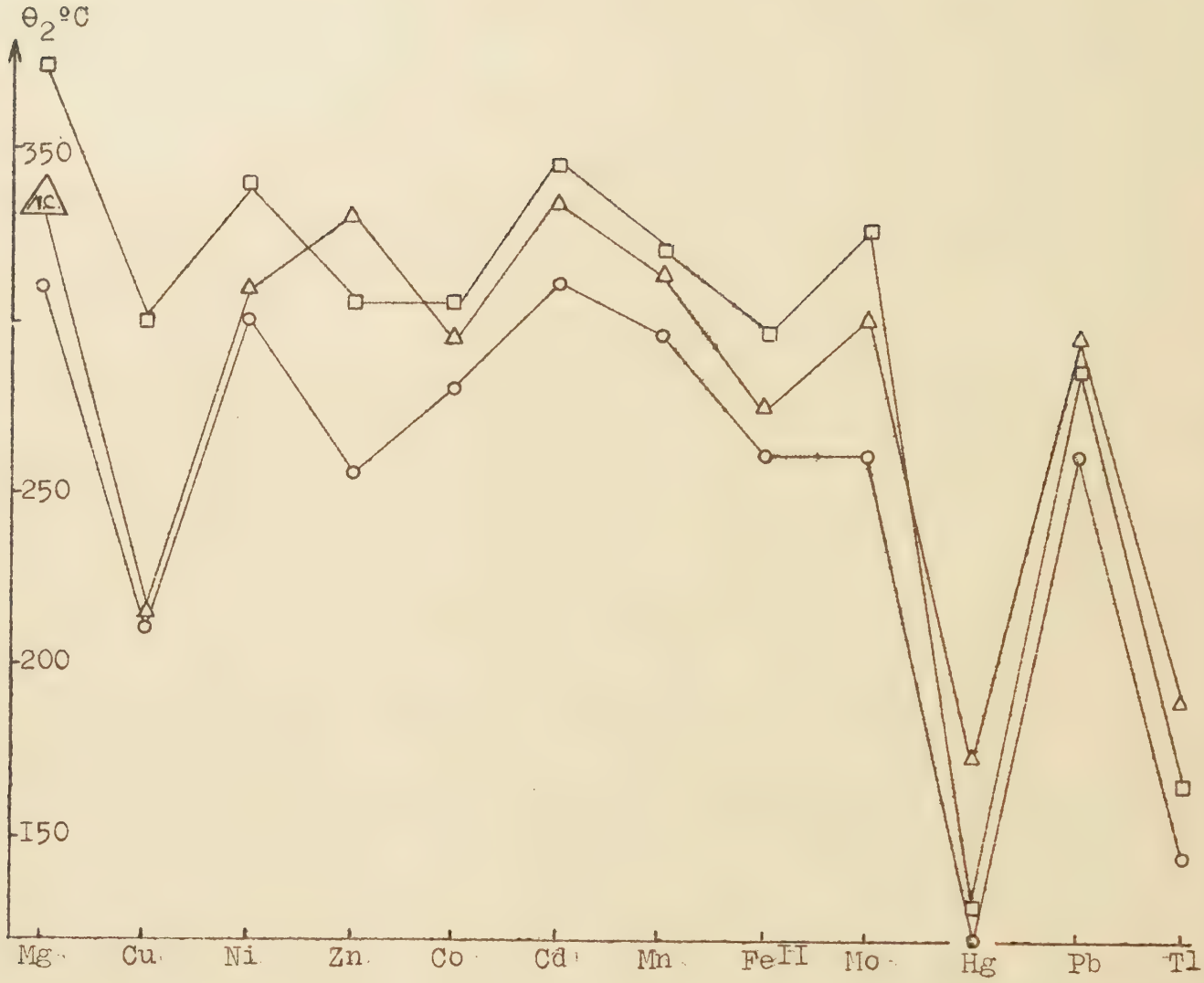


Fig. I4. - Températures θ_2 de début de décomposition des chélates.

□ : Oxinates. o : Méthyl-2-oxinates. Δ : Phényl-2-oxinates.

Cet ordre des stabilités : méthyloxinates < phényloxinates o < oxinates montre qu'il n'y a pas une relation directe entre la résistance à la pyrolyse manifestée par les chélates et les températures d'ébullition des réactifs, soit : méthyl-2-oxine (267ºC) et oxine (267ºC) < phényl-2-oxine (320-5ºC). Il semblerait donc que la stabilité des chélates dépendrait du volume de la molécule (donc de l'empêchement stérique dû à certaines substitutions convenablement placées) plutôt que de son poids. En d'autres termes, l'augmentation de l'encombrement de la molécule du réactif s'accompagnerait d'une diminution de la stabilité des chélates, conformément à ce qui avait été supposé

par MERRITT & WALKER (42) ; ceci risquerait de limiter les espoirs d'accroissement de sélectivité par augmentation de l'empêchement stérique.

Cependant, remarquons que la stabilité thermique d'un chélate ne présente pas une relation évidente avec la plus ou moins grande facilité de sa formation. Par contre, la stabilité généralement envisagée dans la littérature concerne directement la formation du chélate et s'exprime par une constante caractéristique d'un équilibre du type : $Me^{2+} + 2\,A^- \rightleftharpoons Me\,A_2$.

Il n'est pas sans intérêt de comparer cette stabilité ionique avec la stabilité thermique envisagée dans le présent chapitre , et de chercher à établir une relation entre elles, ce qui n'a pas encore été fait.

Cette constante de stabilité ionique, d'une définition plus rigoureuse que le classique "produit de solubilité", du moins dans le cas des chélates métalliques (cf. Ch. III), a pris une importance croissante depuis quelques années. Elle peut se calculer également à partir des courbes de titrage ; la méthode la plus couramment employée est celle de CALVIN-BJERRUM (I42),(I43a),(cf. I03).

Des travaux de différents auteurs, concernant un nombre important de réactifs : acides α -aminés (I30c), aminopolyacides (I44), (I45),(I46), aminophénols (I43), salicylaldéhydes, β -dicétones, polyamines, etc... (I30),(I45f),(I47),(I48),(I49), il résulte l'ordre suivant pour les stabilités ioniques des chélates :

$$Hg > Cu > Ni > Pb > Zn \text{ et } Co > Cd > Fe^{II} > Mn > Mg > Ca \qquad (d).$$

Cet ordre est valable d'une façon très générale ; en particulier il a été vérifié pour les oxinates par MALEY & MELLOR (I30b), et par JOHNSTON & FREISER (I43c), et pour les méthyl-2-oxinates également par ces derniers auteurs, avec cependant pour le chélate du Nickel une anomalie attribuée à des causes d'ordre stérique. Afin de voir si les phényloxinates obéissent également à la règle, il n'est pas indispensable d'évaluer numériquement leurs constantes de stabilité : nous avons vu en effet (Chap. III), que le milieu hydroalcoolique dans lequel nous avons dû opérer pour déterminer nos courbes de titrage restreignait considérablement la signification quantitative des résultats ; par contre, nous pouvons établir qualitativement cette série des stabilités en nous appuyant sur cette remarque - déjà émise par différents auteurs (I44a),(I44d),(I43c),(I30b) - que la stabilité ionique des chélates d'un même réactif varie en sens inverse de leurs pH de précipitation. Nous pouvons le vérifier sur les oxinates (voir aussi (I30b) et (I50)) et méthyloxinates, à l'aide des courbes de BORREL & PÂRIS (3) ; nous avons en effet, pour les"pH de précipitation" (20 ml. NaOH N/I0):

	Cu	Zn	Co	Ni	Cd	Mn	Mg
Oxinates	-	3,3	3,3	3,7	4,4	5,I	6,7
Méthyl-2-oxinates	3,2	4,I5	-	5,I	-	-	6,9

d'où, pour les stabilités ioniques, les séries :

oxinates : Cu > Zn, Co > Ni > Cd > Mn > Mg (e)

méthyl-2-oxinates : Cu > Zn > Ni > Mg (f)

concordant très bien avec la série (d), sauf encore l'exception de Ni. Notons au passage :

Iº) que les résultats auraient été passablement bouleversés si l'on avait utilisé les valeurs du pH de début de précipitation,

2º) que, cependant, les produits de solubilité conduisent aux mêmes résultats, par exemple pour les oxinates :

Tl > Al > Cu > Zn > Ni > Co > Cd > Mn > Mg,

à comparer avec (e).

Si maintenant nous opérons de même avec les "pH de précipitation" de nos phényloxinates (Chap. III - Tableau IV), nous obtenons la série des stabilités ioniques :

Cu > Zn > Cd > Co > Ni > Hg > Mn. (g)

La comparaison de (g) avec (f) et (e) et avec (d) permet de conclure que l'ordre des stabilités ioniques est le même pour l'oxine et ses dérivés, y compris la phényloxine, que pour les autres réactifs avec, toujours, l'exception déjà notée pour Ni.

Comparons maintenant la série des stabilités ioniques (série (d)) et la série des stabilités thermiques (série (h), moyenne des séries (a),(b) et (c)) :

(Stabilités ioniques : Hg > Cu > Ni > Pb > Zn, Co > Cd > Fe^{II} > Mn > Mg (d)
)
(Stabilités thermiques : Hg < Cu < Fe^{II} < Pb < Zn < Co < Mn < Ni < Cd < Mg (h).

Il est clair que ces deux ordres sont inverses ; d'où cette conclusion tout à fait nouvelle, valable pour les chélates de l'oxine, la méthyl-2-oxine et la phényl-2-oxine, que, plus la stabilité ionique d'un chélate est faible, plus sa stabilité thermique est grande. Sans

perdre de vue que les phénomènes de dissociation ionique et de dissociation thermique sont certainement de nature très différente, on est en droit de se demander quelle sorte de facteurs pourraient bien expliquer ce comportement remarquable, qu'il est difficile d'attribuer à une simple coïncidence. Il serait intéressant de connaître le mécanisme de la pyrolyse, ou du moins du début de celle-ci. L'explication qui nous paraît être la plus simple est la suivante : supposons que la décomposition thermique libère le métal (quelques observations que nous avons pu faire plaident la cause de cette hypothèse);;les deux phénomènes de dissociation pourraient se schématiser ainsi :

(dissociation ionique : $MeOx_2 \longrightarrow Me^{2+} + {}_2Ox^-$
)
(dissociation thermique : $MeOx_2 \longrightarrow Me + (Ox)_2$.

Ainsi, alors que la dissociation ionique serait d'autant plus facile que la liaison métal-partie organique possède un caractère ionique plus marqué, on conçoit que ce serait l'inverse pour la dissociation thermique, le métal ayant davantage tendance à rester à l'état d'ion. Autrement dit, la décomposition thermique, équivalente à une réduction, serait d'autant plus facile que la partie organique est plus réductrice et que le cation est moins électropositif. Effectivement, MALEY & MELLOR (I30b) ont noté un parallélisme entre la série des stabilités ioniques et la série des f.e.m.

Les conclusions tirées de l'examen des séries (a) à (h) n'ont pas un caractère rigoureux, par suite du nombre plus ou moins grand d'exceptions ; mais, outre que ceci n'ôte point leur valeur aux conclusions d'ensemble, il faut noter :

Iº/ - que certaines exceptions sont peut-être dues aux imperfections des méthodes employées (cf. remarques du § II concernant la thermogravimétrie) ;

2º/ - que des exceptions peuvent également traduire un comportement particulier, donc intéressant, de tel métal avec tel réactif (par exemple : phényloxinate de zinc (cf. aussi (I30b), p. I05;et (I47)), Ni et oxines α -substituées).

Il est naturellement tentant de chercher à établir des liens entre les stabilités des chélates et certaines propriétés caractéristiques des divers réactifs ou cations. Ainsi, certains auteurs (I30b) (I45d),(I47) ont mis en évidence une relation entre les constantes de stabilité ionique et les potentiels de 2ème ionisation - relation valable aussi pour les oxinates et méthyl-2-oxinates (sauf avec Ni)(I43c) de même, on a relié la stabilité à l'énergie de résonance des cycles

chélatés (I42), et à la basicité des réactifs (I42),(I43c),(I03). Dans le cas présent, nous nous abstiendrons de telles conclusions, faute de valeurs numériques des constantes de stabilité ionique.

En résumé, les conclusions qui se dégagent de l'étude thermogravimétrique des phényl-2-oxinates comparativement à celle des oxinates et méthyl-2-oxinates, sont les suivantes :

I°/ L'ordre des stabilités des molécules d'eau fixées sur les trois types de chélates est le même.

2°/ Ces molécules d'eau sont d'autant plus stables que l'agent de chélation est plus basique.

3°/ La stabilité thermique de la plupart des phényloxinates anhydres est intermédiaire entre celles des oxinates et des méthyloxinates.

4°/ L'ordre des stabilités thermiques est le même pour les trois types de chélates.

5°/ L'ordre des stabilités ioniques est le même pour les trois types de chélates.

6°/ Ces deux ordres sont inverses : plus un chélate est ioniquement stable, moins il l'est thermiquement.

CHAPITRE V.

----=ooOoo=----

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA REDUCTION DE LA PHENYLOXINE.

I. - BREF RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA POLAROGRAPHIE DE L'OXINE ET DE SES DERIVES.

Si en ce qui concerne l'interprétation des courbes courant-voltage les composés organiques sont moins bien connus que les composés minéraux, à cause surtout de ce que leur réduction est souvent irréversible, il n'en reste pas moins que des applications analytiques de plus en plus nombreuses sont proposées, conjointement aux études de caractère plus théorique ou indépendamment de celles-ci. Il n'est pas indispensable en effet de connaître avec précision le mécanisme de la réduction pour l'utiliser, et l'on peut souvent se contenter de déterminer expérimentalement des conditions dans lesquelles un produit organique obéit à l'équation d'ILKOVIC reliant le courant de diffusion à la concentration.

La réduction à l'électrode à gouttes des réactifs du groupe de l'oxine a été utilisée pour des dosages ampérométriques :

(Cu, Zn (74),(75); Cd (74); Mg (75) par l'oxine ;
)Cu, Zn par l'acide quinaldique (I5I);
(Cu, par l'acide quinoléine-carboxylique-8 (I52).

On peut soit suivre ampérométriquement la précipitation , soit titrer en retour l'excès de réactif à l'aide, par exemple, d'une solution connue de $CuSO_4$.

Un microdosage polarographique du magnésium utilisant l'oxine a été mis au point par CARRUTHERS (I53) ; cet auteur précipitait l'oxinate de magnésium, séparait le précipité, le redissolvait en milieu acide, et, après avoir tamponné la solution à pH 7,I, mesurait la concentration en oxine à l'aide d'une vague dont la position et la hauteur variaient quelque peu avec la concentration.

Reprenant ce procédé, STONE & FURMAN (I54) ont simplifié le mode opératoire en ne séparant pas le précipité : leur méthode est basée sur la diminution de la hauteur de vague d'un excès d'oxine. Dans la solution tamponnée à pH IO par NH_4OH-NH_4Cl l'oxine donne deux vagues : pour la première STONE & FURMAN ont trouvé un potentiel de

demi-vague stable $E_{\frac{1}{2}}$ = I,39 v.* et un rapport $\frac{Id}{C}$** = I0,I μA/millimole/litre constant leur permettant de doser jusqu'à 0,2 mg. de magnésium par litre, et de mesurer la solubilité de l'oxinate de magnésium ; à ce propos, J.F. FLAGG ((43), p. 60) estime que la polarographie pourrait servir à déterminer les solubilités d'un grand nombre de complexes. La méthode de STONE & FURMAN a été appliquée par PARKS et LYKKEN (79) au dosage de l'oxinate d'aluminium, mais la solubilité du chélate n'a pas été mesurée.

II. - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA PHENYLOXINE.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous avons utilisé, pour suivre la réduction de la phényloxine à la cathode à gouttes de mercure, un polarographe A.O.I.P. à inscription manuelle, système Du Bellay, en utilisant pour chaque cas la sensibilité qui nous permettait de tracer nos polarogrammes en utilisant au mieux la surface du papier (40 X 40 cm.). La cellule de mesure, type M.E.C.I. était thermostatisée. Les caractéristiques d'écoulement du mercure seront indiquées plus loin .

A. - Milieu hydroalcoolique, tampon ammoniacal.

Pour aborder cette étude nous avons choisi un milieu analogue à celui utilisé par STONE & FURMAN pour l'oxine, mais du fait de l'insolubilité de la phényloxine, il a fallu opérer en milieu hydroalcoolique. Dans ces premiers essais, la solution contenant 30 % d'alcool et 50 % d'un tampon NH_4Cl-NH_4OH (pH = 9,6) avait un pH de 9,3.

Dans ces conditions, nous avons obtenu :

pour l'oxine : 2 vagues $E_{\frac{1}{2}}$ = I,39 et I,76. STONE & FURMAN, opérant à pH I0, sans alcool, donnent I,39 et I,6I et indiquent que la 2ème vague dépend du pH.

pour la phényloxine (Fig. I5) : une seule vague avec $E_{\frac{1}{2}}$ = I,24, suivie d'une légère dépression (reproductible). Cette vague n'a pas été étudiée plus avant.

N.B. * $E_{\frac{1}{2}}$ = I,39 v. signifie que le potentiel de demi-vague mesuré par rapport à l'électrode à calomel saturé, est -I,39 volt, le signe - étant souvent supprimé pour simplifier l'écriture.

** I_d = intensité du courant de diffusion.

C = Concentration.

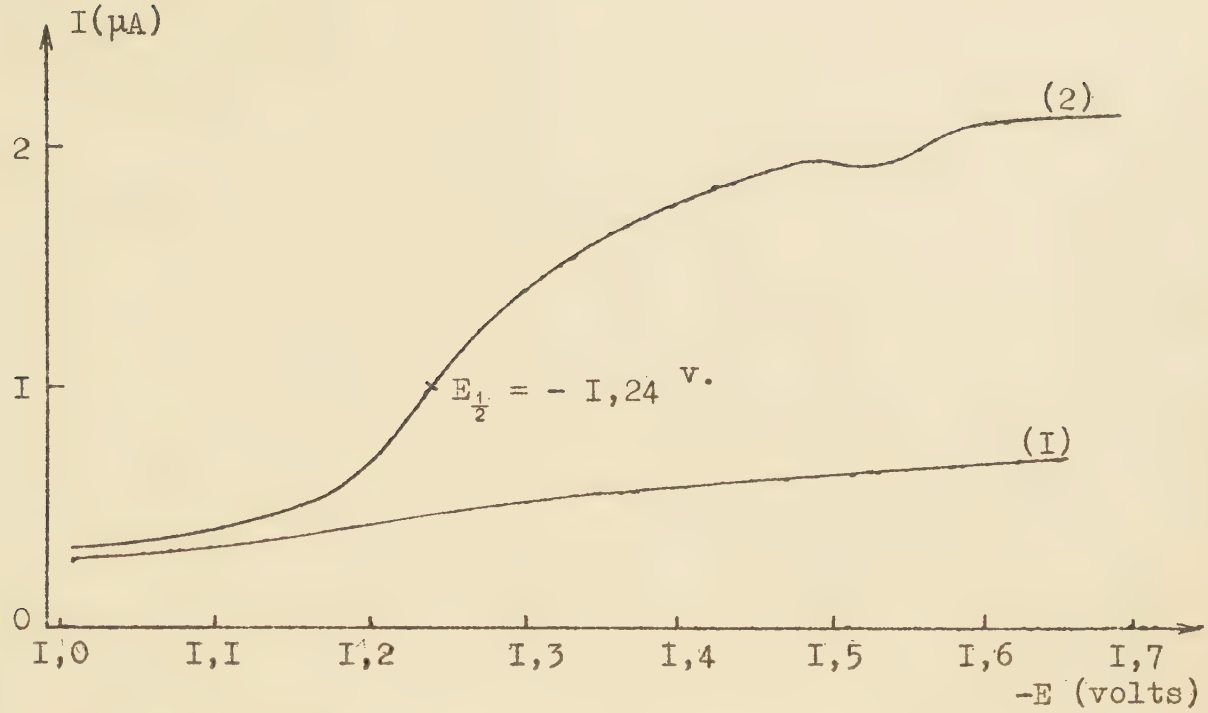


Fig. I5. - Polarogramme de la phényloxine (échelle $\frac{1}{2}$) milieu hydroalcoolique (30ºG.L.), pH = 9,3.

I : électrolyte support.
2 : Phényloxine C = 50 mg/litre.
Sensibilité : I6.I0^{-9} A/mm.

Les essais suivants ont été faits avec un tampon plus alcalin. Les solutions utilisées étaient les suivantes :

Solution A. Tampon : NH_4Cl R.P. 63 g) NH_4OH R.P. 99 ml.) pour I000 ml. de tampon pH = I0,2.

Solution B. Phényloxine : 500 mg/litre dans l'alcool 50 %.
5 ml. de A, x ml. de B et 25-x/2 ml. d'alcool étaient complétés à 50 ml. pour avoir des solutions à teneur variable en phényloxine, à 50 % d'alcool, et dont le pH était 9,7.

Dans ces conditions, la phényloxine donne un polarogramme analogue à celui de l'oxine, avec deux vagues : $E_{\frac{1}{2}}$ = I,29 et $E_{\frac{1}{2}}$ = I,64 (Fig. I6).

Nous avons alors mesuré le courant de diffusion de la première vague pour différentes concentrations, à la température ordinaire (2I ± IºC). Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau XII.

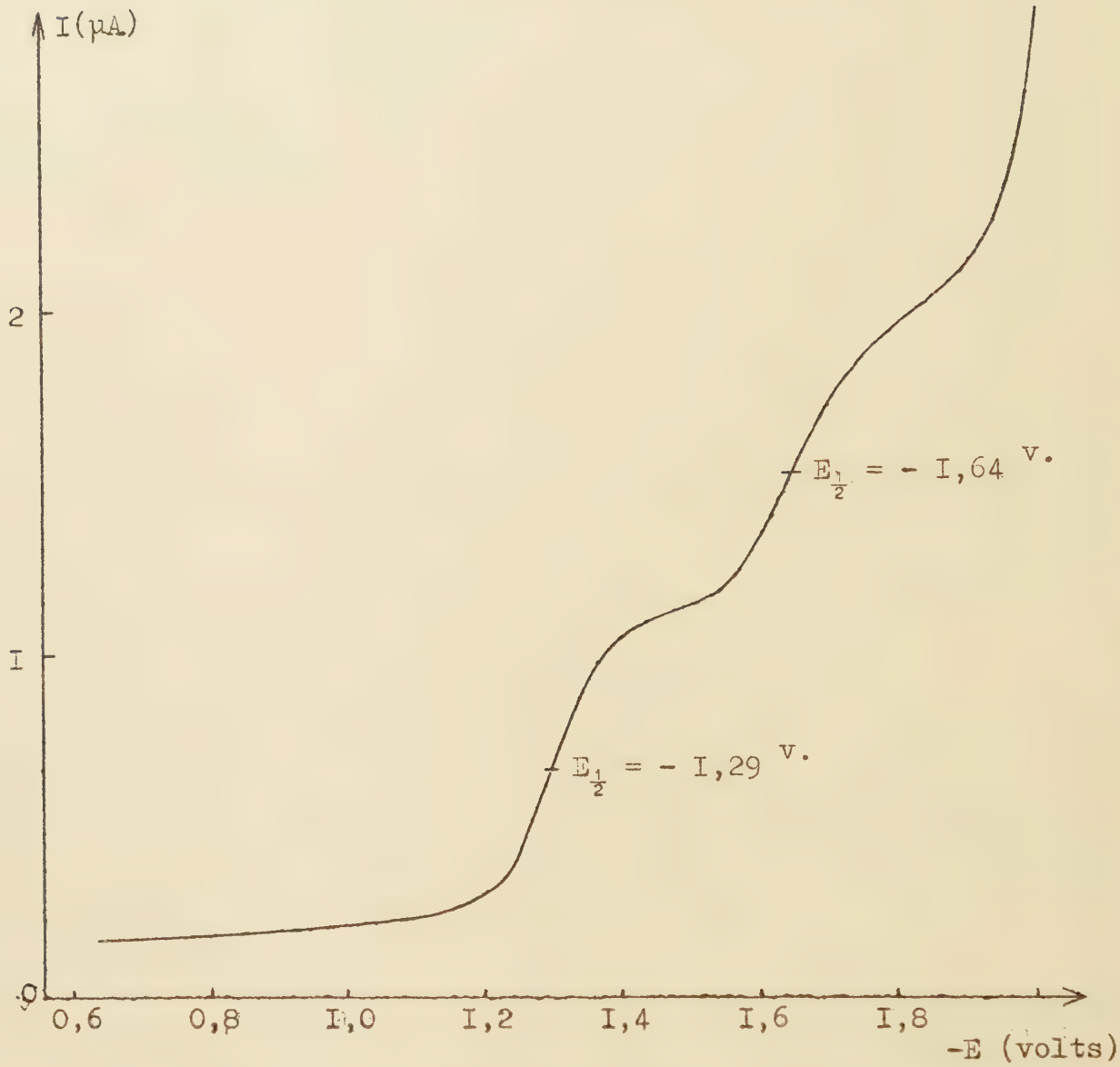


Fig. I6. - Polarogramme de la phényloxine (échelle $\frac{1}{2}$) milieu hydroalcoolique (50ºG.L.) pH = 9,7. Sensibilité : 10^{-10} A/mm.

Les 3 premières mesures donnent des résultats bien concordants (I_d/C = 2,43 µA/millimole) ; par contre, les suivantes divergent considérablement ; on peut noter aussi combien varie le potentiel de demi-vague. Cette non-reproductibilité s'oppose à l'utilisation de cette vague en vue de dosages.

TABLEAU XII.

$C^{mg/l}$	50	I00	I50	20	I00	200
$C^{m.mole/l.}$	0,226	0,452	0,679	0,090	0,452	0,905
$-E_{\frac{1}{2}}$ v	I,330	I,3I4	I,372	I,297	I,295	I,297
I_d µA corrigé	0,545	I,II5	I,650	0,275	I,260	2,560
$\frac{I_d}{C}$ µA/m.mole	2,4I	2,47	2,43	3,06	2,79	2,83

Quelques remarques s'imposent.

Iº/ - En milieu alcalin, la phényloxine peut exister en solution à la fois sous sa forme moléculaire et sous forme ionique : HPhOx et $PhOx^-$, lesquelles ne se comportent pas forcément de la même façon. Aussi n'est-il pas impossible qu'une variation, même très faible, de pH, en modifiant les proportions respectives de phényloxine dissociée et non dissociée, ait une influence non négligeable sur le courant de diffusion. PARKS & LYKKEN (79) n'ont obtenu pour l'oxine, des vagues reproductibles qu'à pH $>$ 9;

2º/ - D'autre part, la présence de substances volatiles (alcool, NH_3) présente des inconvénients. Malgré les précautions prises lors du barbotage d'azote (flacon laveur contenant une solution analogue), il risque de se produire :

- une variation de concentration par entraînement d'alcool,
- une variation de pH par entraînement d'ammoniac.

Pour éliminer ces causes possibles d'erreurs, il suffira d'opérer en solution très acide ou très basique ; alors, la phényloxine sera pratiquement toute sous forme ionique $PhOx^-$ ou H_2PhOx^+, et d'autre part, la solubilité du réactif sera alors suffisante pour dispenser de l'emploi de l'alcool.

Nous allons donc passer maintenant en revue les résultats des expériences effectuées en milieu aqueux.

B. - Milieu aqueux.

1) Milieu acide.

Une solution de phényloxine à 200 mg/litre dans HCl N/IO KCl M/IO donne une vague (Fig. I7) avec $E_{\frac{1}{2}} = 0,65^{V}$; mais cette vague, immédiatement suivie de la décharge de H^+ ne permet guère la mesure du courant de diffusion, faute d'un palier, et n'est donc pas utilisable pour des fins analytiques.

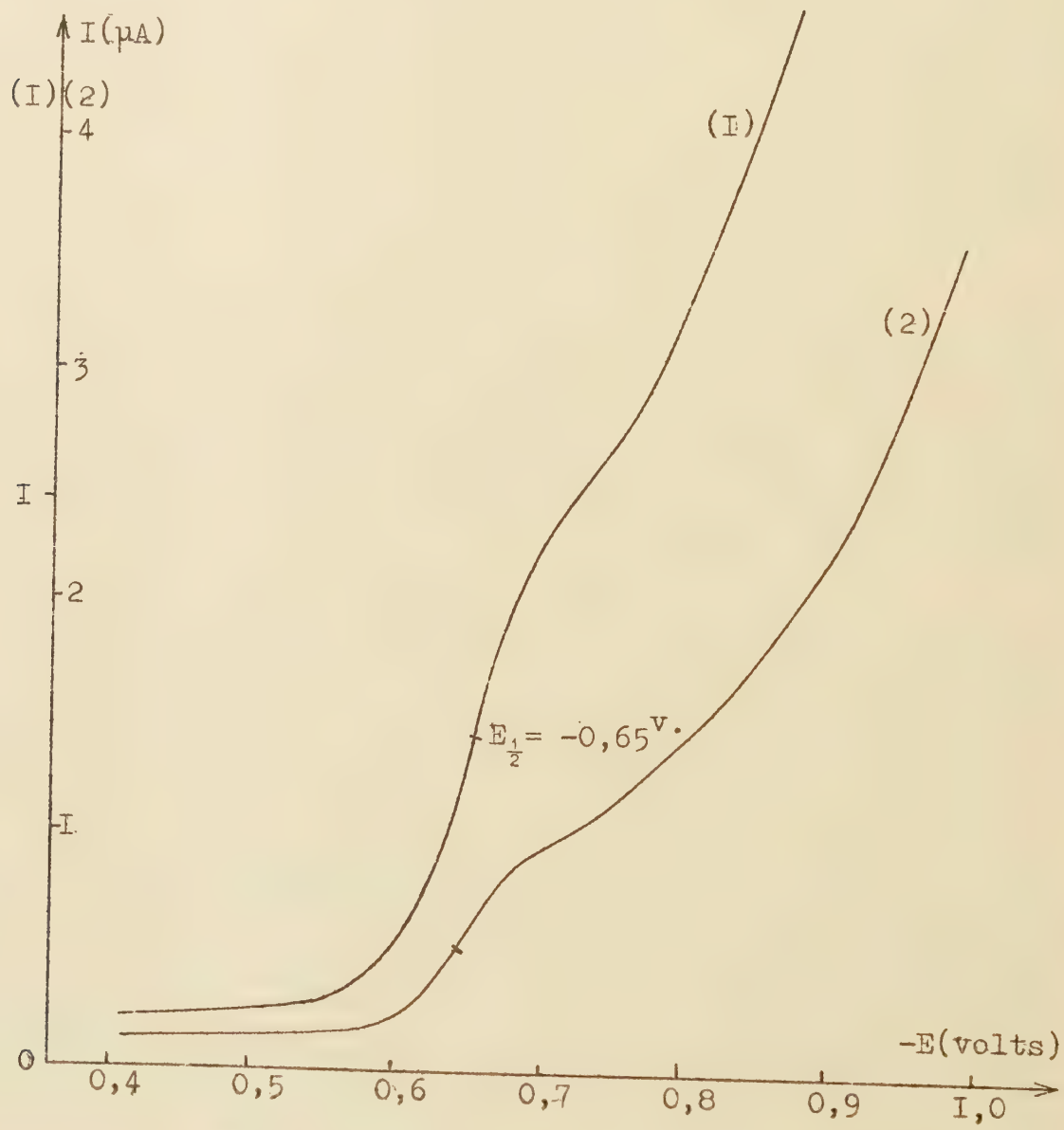


Fig. I7. - Polarogrammes de la phényloxine en milieu aqueux acide.
pH = I,IO - Echelle $\frac{1}{2}$. Concentration : 200 mg/lit.
Courbe (1) sensibilité $6,3.IO^{-9}$ A/mm.
Courbe (2) " " I6. IO^{-9} A/mm.

2) Milieu alcalin.

En milieu fortement alcalin nous avons obtenu de meilleurs résultats, qui nous ont fourni un moyen de dosage de la phényloxine.

Les solutions utilisées étaient les suivantes :

A. Tampon : 76,3 g de Borax $Na_2B_4O_7,IO\ H_2O$ (0,2 mole),
600 ml. NaOH N (0,6 mole),
pour IOOO ml.

B. Solution A diluée IO fois.

C. Phényloxine : IOO mg dans 50 ml. de A, dilués à 500 ml. donnent une solution à 200 mg/litre dans le tampon B.

D. Phényloxine : 20 mg/litre dans B (50 ml. de C + 450 ml. de B).

E. Solution à 0,I % de gélatine.

Les polarogrammes obtenus ont une allure particulière. Les courbes présentent une première vague très faible, puis une vague principale avec une sorte de maximum très arrondi mais pas de palier ; ce "maximum" peut être supprimé par addition de 0,0I % de gélatine. Nous aurons l'occasion de revenir plus loin (§ III), sur la forme de ces courbes ; pour le moment, ce qui nous intéresse est leur utilisation.

Désaération des solutions.

Les courants de diffusion obtenus étant toujours faibles (2 à 3 µA au maximum), il importait d'éliminer soigneusement l'oxygène dissous ; sinon le courant résiduel peut facilement être supérieur au courant de diffusion, comme le montre le tableau XIII donnant l'intensité du courant résiduel I_r (mesuré à $-0,9^V$ dans l'électrolyte support) en fonction du temps, lorsqu'on fait barboter un courant assez rapide d'azote pur (5 bulles par seconde).

TABLEAU XIII.

Temps (minutes)	0	2	4	7,5	11	I4	I7	20	23	25
I_r (µA)	3,79	I,84	0,9I	0,34	0,22	0,I78	0,I66	0,I62	0,I6I	0,I6I

Toutes les mesures ont été faites après avoir fait passer, pendant 20 minutes, le courant d'azote pur dans la solution ; toute rentrée d'air ultérieure était empêchée en bouchant les orifices de la cellule.

Un essai de désaération par addition de sulfite de sodium n'a pas donné de résultat.

Ière série d'essais.

$10^{-4} < C < 10^{-3}$ mole/litre.

pH 12.

Température ordinaire (20-21° C).

Hauteur du mercure : h = 35,5 cm.

débit du mercure : m = 2,83 mg/s à $-1,60^V$
2,85 mg/s à $-1,74^V$

durée de vie des gouttes : t = 2,54 s. à $-1,60^V$
2,45 s. à $-1,74^V$

$m^{2/3} . t^{1/6} = 2,334.$

a) Avec gélatine.

x ml. de la solution C
5 ml. de la solution E.

On complète à 50 ml. avec le tampon B.

Les courbes obtenues sont reproduites par la figure 18.

Le tableau XIV, où I, I_r et I_d représentent respectivement le courant total, le courant résiduel et le courant de diffusion corrigé ($I_d = I - I_r$) mesurés au potentiel E_m, et C la concentration, rassemble les résultats obtenus pour la vague B.

Ce tableau met en évidence :

- la constance de $E_{\frac{1}{2}} = -1,48^V$
- la constance de $\frac{I_d}{C}$; moyenne = 3,71 µA/mmole/l. (déterminée graphiquement) et permet de tracer une droite d'étalonnage (1, Fig. 19).

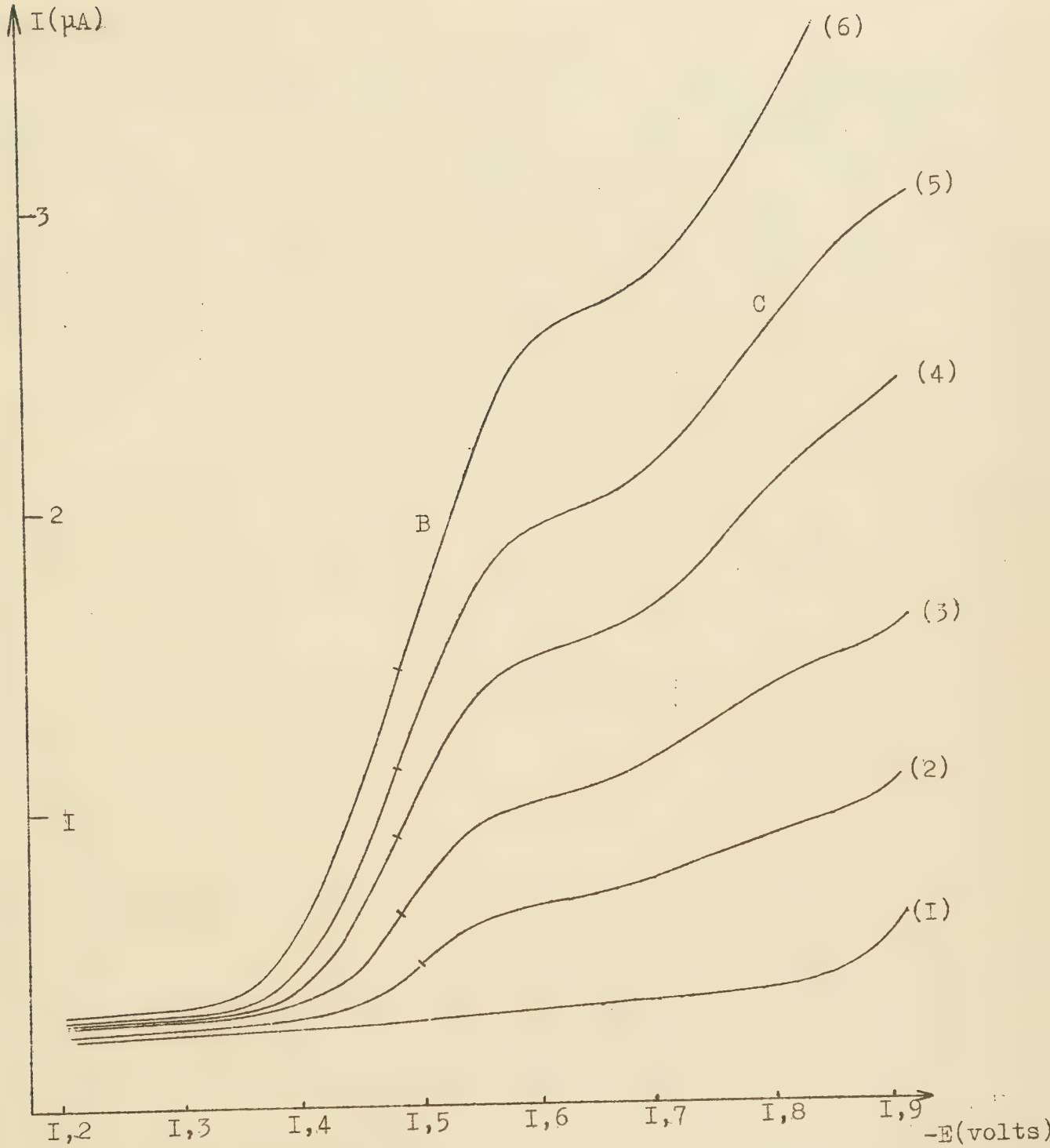


Fig. I8. - Polarogrammes de la phényloxine (Echelle $\frac{1}{2}$)
pH I2 0,0I % de gélatine. Sensibilité : IO^{-8} A/mm.
(I) Electrolyte support
(2) 20 mg/l.
(3) 40 mg/l.
(4) 72 mg/l.
(5)I00 mg/l.
(6)I40 mg/l.

TABLEAU XIV.

x ml.	C mg/l.	C m.mole/l.	$-E_{\frac{1}{2}}$ v	$-E_m$ v	I μA	I_r μA	I_d μA	$\frac{I_d}{C}$ μA/m.mole/l
5	20	0,090	I,494	I,604	0,675	0,330	0,345	3,8I
I0	40	0,I8I	I,480	I,604	I,030	0,340	0,690	3,8I
I8	72	0,326	I,476	I,6I4	I,550	0,340	I,2I0	3,7I
25	I00	0,453	I,478	I,628	2,030	0,335	I,695	3,75
35	I40	0,634	I,480	I,636	2,695	0,350	2,345	3,70
45	I80	0,8I5	I,477	I,638	3,4I0	0,385	3,025	3,7I

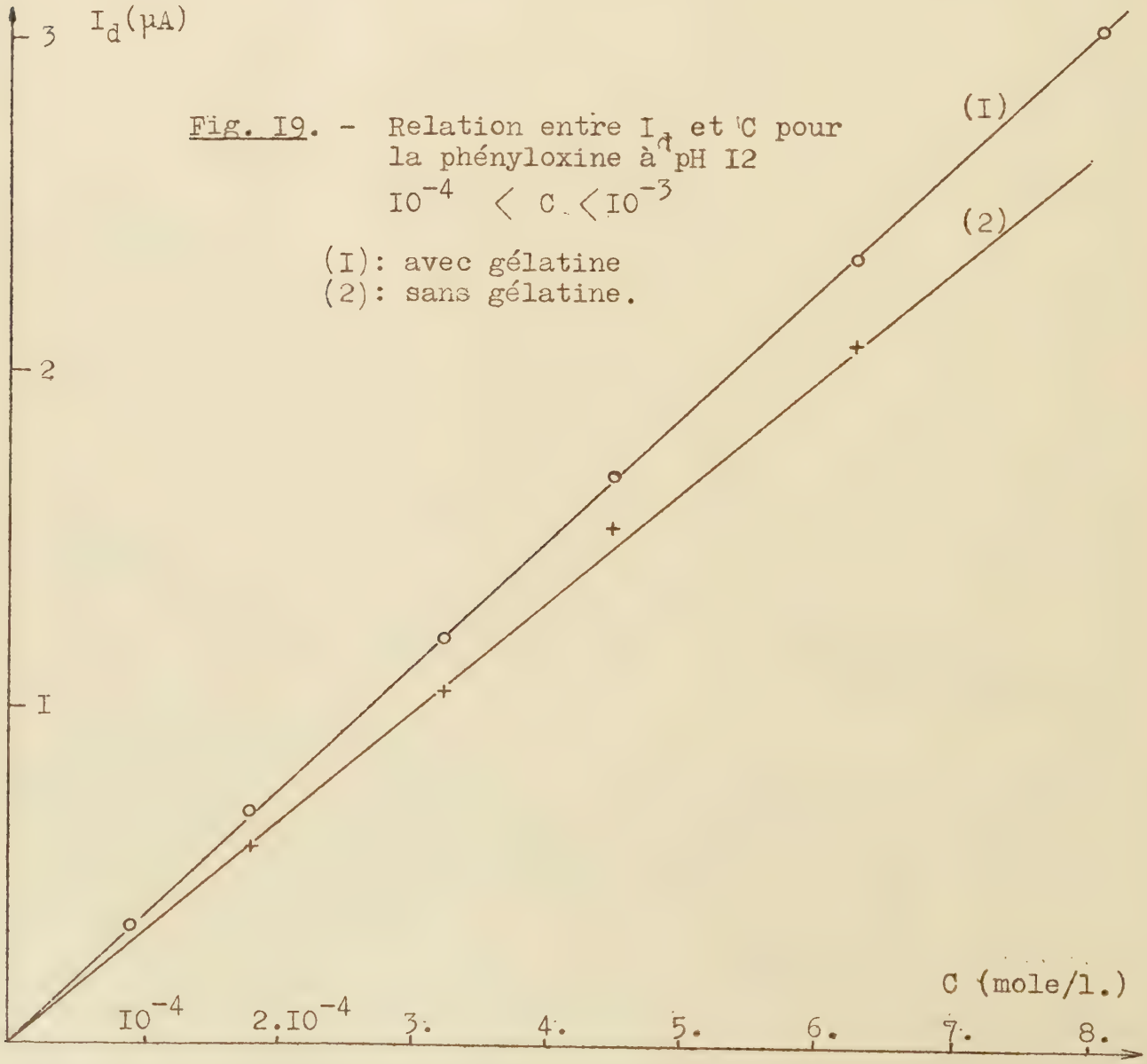


Fig. I9. - Relation entre I_d et C pour la phényloxine à pH I2
$I0^{-4} < C < I0^{-3}$

(I): avec gélatine
(2): sans gélatine.

b) Sans gélatine.

L'addition de gélatine supprime non pas le "maximum", mais le minimum qui le suit ; nous n'avons donc pas affaire à un véritable maximum polarographique, et nous avons vérifié que le courant de diffusion mesuré à ce pseudo-maximum suit bien la loi de proportionnalité à la concentration, comme le montrent les mesures du tableau (mêmes conditions que précédemment, 5 ml. d'eau au lieu de 5 ml. de gélatine E). E_M, E_m, $I_{d(M)}$ et $I_{d(m)}$ sont les potentiels et les courants de diffusion correspondant respectivement au maximum M et au minimum m.

TABLEAU XV.

x ml.	C mg/l.	C m.mole/litre	$-e_{\frac{1}{2}}$ v. vague A	$-E_{\frac{1}{2}}$ v. vague B	$-E_M$ v.	$-E_m$ v.	$I_{d(M)}$* µA	$I_{d(m)}$* µA	$\frac{I_{d(M)}}{C}$ µA/m.mole/l
10	40	0,181	1,119	1,487	1,595	1,768	0,580	0,45	3,20
18	72	0,326	1,195	1,490	1,599	1,776	1,040	0,695	3,19
25	100	0,453	1,218	1,491	1,607	1,787	1,540	1,045	3,40
35	140	0,634	1,256	1,489	1,605	1,792	2,080	1,315	3,28

* Ces intensités sont mesurées comme indiqué sur la figure 20.

La valeur moyenne de $\frac{I_{d(M)}}{C}$ est 3,22 µA/m.mole/l., légèrement inférieure à celle obtenue précédemment. Courbe 2, figure 19.

$e_{\frac{1}{2}}$ est le potentiel de demi-vague de la pré-vague A que nous avons déjà signalée et que l'on remarque nettement sur les courbes de la figure 20. Contrairement à la grande vague B ($E_{\frac{1}{2}}$ = 1,49), la position de A varie beaucoup avec la concentration.

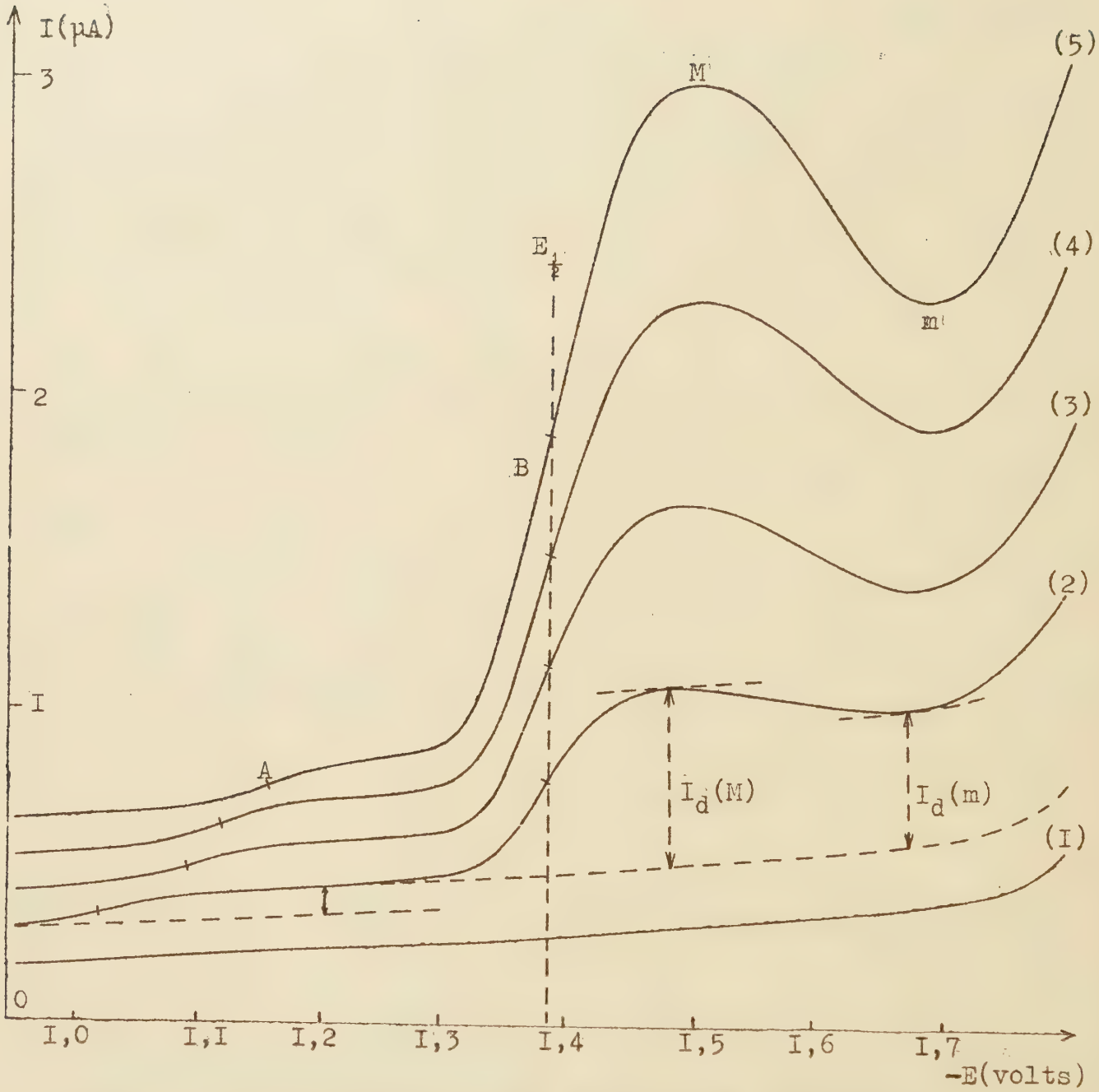


Fig. 20. - Polarogrammes de la phényloxine (Echelle ½)
pH I2. Sans gélatine. Sensibilité IO^{-8} A/mm.

(I) Electrolyte support.
(2) C = 40 mg/l.
(3) 72
(4) I00
(5) I40

2ème Série d'essais.

$10^{-5} < C < 10^{-4}$ mole/litre.
pH 12.
Température ordinaire (20-21° C).
Hauteur du mercure : h = 26 cm.
Débit du mercure : m = 2,01 mg/s } mesurés à
Durée de vie des gouttes t = 3,18 s. } -1,60 v.

$$m^{2/3}.t^{1/6} = 1,93.$$

x ml. de la solution D à 20 mg/litre; on complète à 50 ml. avec le tampon B. Désaération comme précédemment. Ces mesures ont été faites avec la sensibilité maximum de l'appareil soit $1,6.10^{-9}$A/mm. L'emploi d'un contre-courant était indispensable étant donnée la grande valeur relative du courant résiduel. Nous avons opéré sans gélatine : la mesure du courant de diffusion est alors facilitée par l'existence du "maximum". (Tableau XVI, courbes figure 21).

TABLEAU XVI.

x ml.	C mg/l.	C mole/l.10^5	$E_{\frac{1}{2}}$ v.	I_d µA corrigé	$\frac{I_d}{C}$ µA / $\frac{m.mole}{l.}$
5	2	0,90	1,450	0,023	2,54
10	4	1,81	1,452	0,052	2,93
20	8	3,12	1,449	0,100	2,76
30	12	5,42	1,439	0,150	2,76
40	16	7,23	1,442	0,196	2,71
50	20	9,04	1,449	0,245	2,71
				Moyenne :	2,73

Ces résultats donnent la droite d'étalonnage de la figure 22.

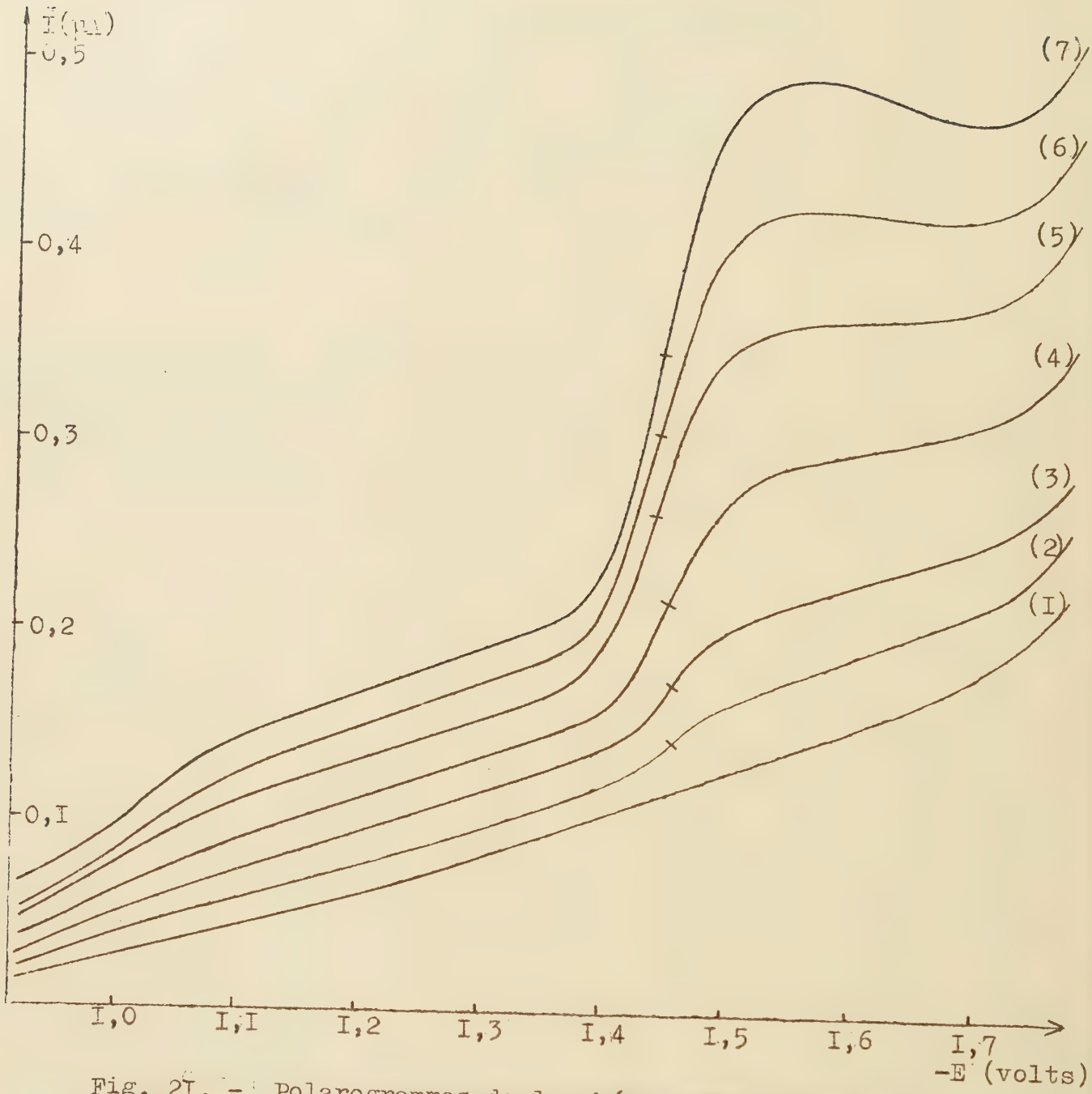


Fig. 2I. - Polarogrammes de la phényloxine (Echelle $\frac{1}{2}$)
pH I2. Sans gélatine. Sensibilité I,6.I0^{-9} A/mm.

(I) Electrolyte support
(2) 2 mg/l. (0,9.I0^{-5} mole/litre)
(3) 4 mg/l.
(4) 8 mg/l.
(5) I2 mg/l.
(6) I6 mg/l.
(7) 20 mg/l.

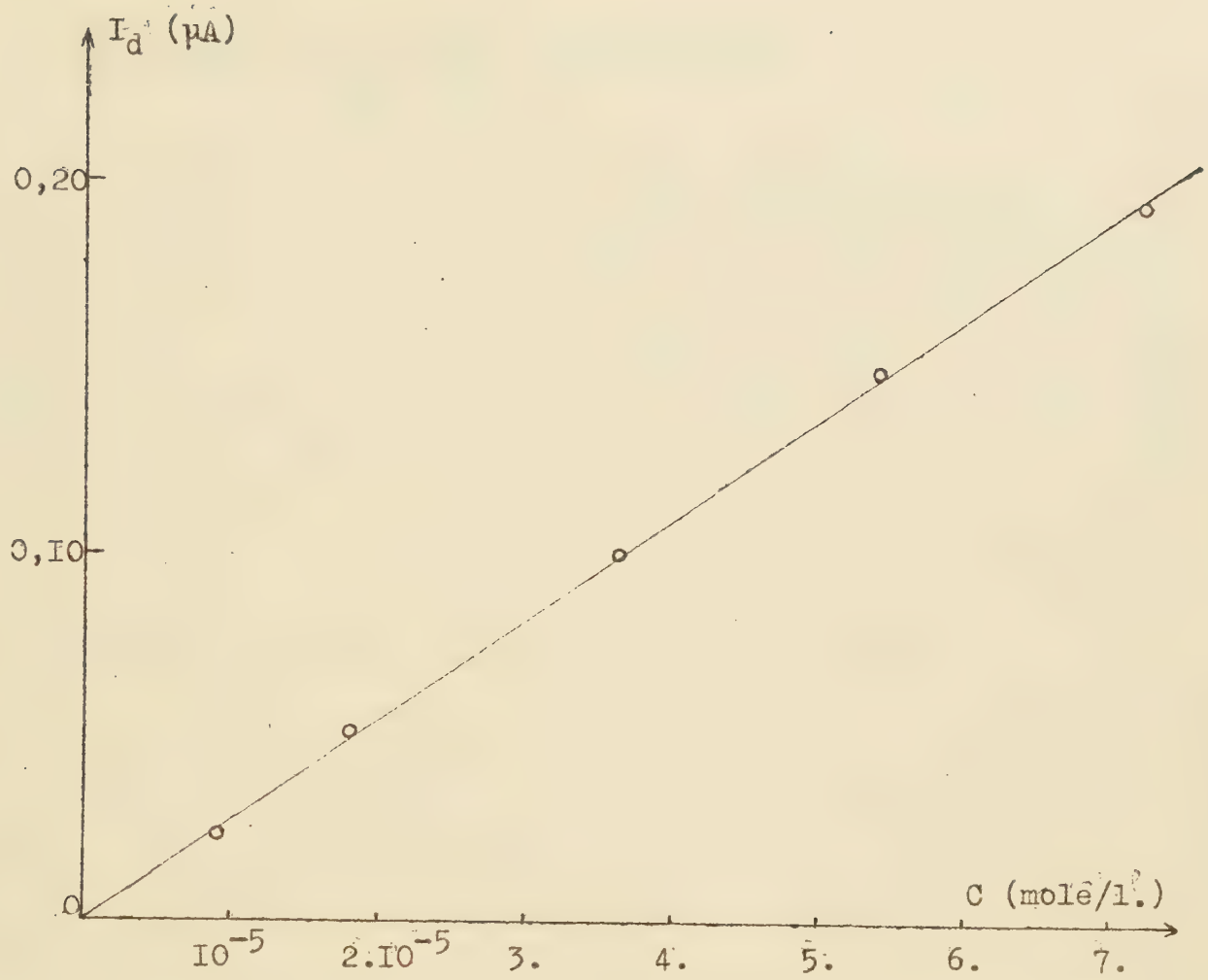


Fig. 22. - Relation entre I_d et C pour la phényloxine $I0^{-5} < C < I0^{-4}$ pH I2. Sans gélatine.

Nous avons ainsi le moyen de doser la phényloxine à des concentrations allant de $I0^{-3}$ à $I0^{-5}$ mole/litre ; aux faibles concentrations, la précision devient assez illusoire étant donnée la faible hauteur de la vague à mesurer. Ainsi, nous avons essayé de mesurer la solubilité de la phényloxine dans l'eau ; de l'eau bi-distillée a été saturée du réactif par agitation pendant 24 heures à la température ordinaire (T = 2I ± Iº C) ; on ajoutait 5 ml. de tampon A à 45 ml. de cette solution saturée pour se placer dans les conditions de dosage. La vague obtenue alors était trop faible pour permettre une mesure exacte, mais indiquait que la solubilité dans l'eau de la phényloxine se situe aux environs de $I0^{-5}$ mole/litre (soit 3 milligrammes par litre). Des chiffres plus précis seront obtenus par une autre méthode (cf. Chap.VI). Il ne nous a pas semblé possible en tous cas d'effectuer sur les phényloxinates des mesures de solubilité comme le suggère FLAGG (loc. cit.) Des essais de telles mesures par spectrophotométrie seront décrits au chapitre VI.

III. - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA PHENYLOXINE : DISCUSSION.

La polarographie fournit donc un moyen commode de doser de faibles quantités de phényloxine, mais là ne se limite pas son intérêt et il est tout indiqué de chercher à interpréter les courbes obtenues. Nous n'avons pas fait une étude complète en fonction du pH, qui permettrait de mettre en évidence les relations entre les potentiels de demi-vague ou les hauteurs des vagues et le pH. Mais de telles études ont été faites, par J.T. STOCK (I59) pour l'oxine (I55), l'acide quinaldique (quinoléine-carboxylique-2) (I56) et l'acide quinoléine-carboxylique-8) (I57), et par CASIMIR & LYONS pour l'acide cinchonique (quinoléine-carboxylique-4) (I58), et les résultats obtenus sont assez complexes. Les réactifs du groupe de la quinoléine donnent des polarogrammes très variés pouvant comporter trois ou même quatre vagues de natures diverses :

- des vagues de réduction, dues soit au réactif, soit à ses produits de réduction. n étant le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction, nous pourrons avoir :

n = I le produit serait alors un radical libre qui pourrait soit se polymériser, soit être réduit plus avant, soit réagir sur l'eau.

Par exemple : acide cinchonique pH 8 à 11 (I58)
acide quinaldique pH 7,5 à 9 (I56)
acide quinoléine-carboxylique-8 pH 7 (I57)
oxine pH 9,2 à I0,5 (I55).

n = 2 Il y aurait formation d'un dérivé dihydro, lequel pourrait se polymériser (I56) ou être réduit en tétrahydro (I55).

Par exemple : acide quinaldique aux pH très acides ou très alcalins (I56).
acide cinchonique à pH $>$ 11 (I58)
oxine à pH $<$ 5,2 (I55),
acide quinoléine-carboxylique-8 aux pH très alcalins (I57).

- des vagues de décharge catalytique de l'hydrogène analogues à celles observées en milieu acide avec la pyridine et la quinoléine (I60). Il ne semble pas que de telles vagues aient été mises en évidence dans les études précédemment citées.

- des vagues d'adsorption dont la hauteur, faible en général, ne varie pas avec la concentration, et qui seraient dues, d'après BRDICKA (I6I) à l'adsorption des produits de réduction à la surface de la goutte de mercure.

Il faut, d'autre part, tenir compte du fait que le réactif en solution peut exister sous trois formes au moins, dont deux formes ioniques, en proportions variables avec le pH. Peut-être y aurait-il là l'explication de certaines variations des hauteurs de vague en fonction du pH ? Un exemple particulièrement frappant est celui de l'acide quinoléine-carboxylique-8 (I57) en milieu alcalin ; l'ionisation progressive s'accompagnerait de l'augmentation d'une vague aux dépens de l'autre ; l'allure des courbes de courant en fonction du pH, analogue à celle des courbes d'absorption de la lumière utilisées pour la mesure des pK par la méthode de STENSTRÖM & GOLDSMITH (I62) (cf.Ch.VI) suggère une telle explication. Un tel comportement a été observé par SOUCHAY & SER (I63) dans le cas des oximes, et utilisé pour des mesures de pK. Voir aussi (I65), p. 272.

Nous nous garderons cependant d'être trop affirmatif; l'interprétation du comportement polarographique de composés tels que l'oxine est délicate ; nous laisserons donc ce soin aux spécialistes, nous contentant d'indiquer les observations que nous avons pu faire sur la phényl-2-oxine.

En milieu acide (pH = I,IO), la phényloxine donne une vague (Fig. I7, courbe 1) peu nette ; cependant, la forme de la courbe au-dessus de cette vague suggère l'existence d'une autre vague, peu visible par suite de l'interférence de la décharge de l'hydrogène (Fig. I7, courbe 2). Ce comportement est analogue à celui observé par STOCK avec l'oxine (I55) et l'acide quinaldique (I56) et qui indiquait un processus de réduction à 2 électrons correspondant à la formation de dérivé dihydro.

Le polarogramme obtenu à pH 9,7 (Fig. I6) avec ses deux vagues de hauteurs à peu près égales ressemble beaucoup à ceux observés par STOCK (I55) pour l'oxine ($8 < pH < IO$), par CASIMIR & LYONS(I58) pour l'acide cinchonique ($8 < pH < 11$) avec $n = I$, et par PECH(I64) pour la quinoléine en milieu alcalin également avec $n = 2$ (pour chacune des deux vagues). Les deux vagues obtenues avec la phényloxine n'ont pas été étudiées assez en détail pour permettre d'assigner une valeur à n ; cependant, l'ordre de grandeur (0,7) obtenu à l'aide des données concernant la première vague (tableau XII) semble indiquer un comportement analogue à ceux de l'oxine et de l'acide cinchonique.

L'étude plus détaillée que nous avons faite à pH I2 va nous permettre de donner des indications plus précises. Nous pouvons appliquer l'équation d'ILKOVIC :

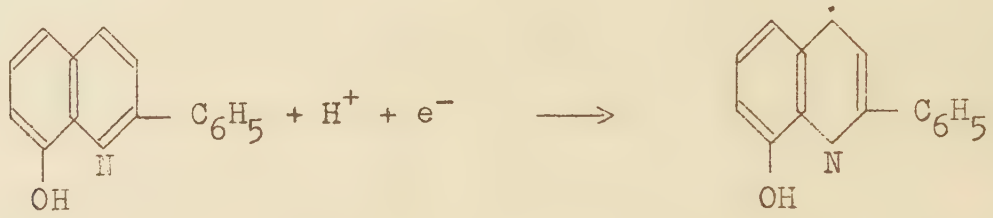
$$I_d = 605\ n\ D^{\frac{1}{2}}\ Cm^{2/3}\ t^{I/6}$$

à la vague utilisée dans la première série d'essais en présence de gélatine. Nous avons :

$$I_d/C = 3,7I \quad \mu A/\text{millimole/litre}$$

$$m^{2/3} \cdot t^{I/6} = 2,33$$

et nous supposerons que la valeur du coefficient de diffusion D de la phényloxine est voisine de celle de l'acide quinaldique, soit $0,80.I0^{-5}$ $cm^2.sec.^{-I}$ à 25º C (I56). En prenant pour D la valeur $0,73.I0^{-5}$ $cm^2.sec.^{-I}$ pour tenir compte du fait que nos expériences ont été effectuées à 20º C et que D augmente environ de 2 % par degré avec la température, le calcul donne alors la valeur <u>n = 0,975</u>, peu différente de l'unité. La vague considérée correspondrait donc à un processus de réduction mettant en jeu un électron, tel que :



La phényloxine en milieu fortement alcalin se comporterait donc comme l'oxine (I55) et ses dérivés méthyl-substitués (I67)alors que les acides quinoléine-carboxyliques (2,-4 et -8) donnent dans les mêmes conditions une vague avec n = 2.

Si maintenant l'on pose n = I dans l'équation d'ILKOVIC, le calcul inverse donne comme valeur du coefficient de diffusion de la phényl-2-oxine :

$D = 0,69.I0^{-5}$ $cm^2.sec.^{-I}$ à 20º C, soit :

<u>$D = 0,76.I0^{-5}$ $cm^2.sec.^{-I}$ à 25º C</u>.

valeur très comparable à celles des différents composés cités précédemment. Il est d'ailleurs vraisemblable que la phényloxine ait un coefficient de diffusion un peu plus faible que l'oxine (D = 0,85.I0 puisque sa molécule est un peu plus encombrante.

L'analyse logarithmique ((I65), p. I92) appliquée à la vague étudiée, a donné les valeurs suivantes :

E^{volts}	I,30	I,40	I,45	$E^{\frac{1}{2}}$=I,48	I,5	I,55	I,60
$\log \frac{I}{I_d-I}$	-I,97I	-0,837	-0,26I	0,0	0,I30	0,745	I,5II

Ces chiffres donnent pour $\log \frac{I}{I_d - I}$ en fonction de E une droite, dont l'inverse de la pente est 0,092 ; l'écart de cette valeur avec la valeur théorique 0,059 pour une réaction avec n = I signifie que la réaction n'est pas réversible, contrairement à ce qui a lieu pour l'oxine (I55). D'ailleurs le critère de réversibilité de TOMES ((I65), p. 228) nous a donné, pour les vagues de la phényloxine en présence de gélatine à différentes concentrations, $E_{\frac{1}{4}} - E_{\frac{3}{4}}$ = 0,098 0,095 0,085 0,075 volt, et pour la vague de l'oxine (Fig. 22, courbe 2), la valeur 0,06I en bon accord avec la valeur théorique. Par contre, il est intéressant de noter qu'en l'absence de gélatine, la réversibilité se manifeste : la pente de la vague de la phényloxine est plus grande (cf. Fig. 22, courbes 3 et 4), et donne $E_{\frac{1}{4}} - E_{\frac{3}{4}}$ = 0,060. L'action de la gélatine paraît donc assez complexe, surtout dans le cas de la phényloxine. Le rouge de méthyle a été également essayé, mais n'a pas donné de résultat.

Cette allure particulière des polarogrammes en milieu alcalin appelle une remarque importante. Nous avons vu que la courbe comporte, en l'absence de gélatine, deux vagues :

a) une petite vague A (Fig. 20; Fig. 22, courbe 3), de hauteur sensiblement constante (environ 0,I µA). Cette pré-vague d'adsorption (I6I) disparaît lorsqu'on ajoute 0,0I % de gélatine : un effet semblable a été observé également par WIESNER (cf.(I65),p.263),

b) une vague de réduction B , avec un "maximum" M puis un minimum m (Fig. 20 et 22). En réalité, il ne s'agit pas d'un véritable maximum polarographique du type habituel (cf. (I65),Chap. X), mais de l'ébauche d'un palier. En effet, l'addition de gélatine supprime non pas le maximum M, mais le minimum m , et le courant de diffusion est alors supérieur à celui observé sans gélatine (Fig.22), même compte tenu de la pré-vague d'adsorption. Le minimum m est d'ailleurs remplacé par une deuxième vague C : il est possible que cette vague C se produise aussi en l'absence de gélatine, mais elle serait alors masquée.

Un comportement en bien des points analogue a été observé par SOUCHAY & SER (I63) dans la polarographie des oximes en milieu alcalin. En s'inspirant de leurs interprétations faisant intervenir les "courants de recombinaison", dont la théorie a été donnée par BRDICKA et ses collaborateurs (I66), on pourrait envisager l'explication suivante : pour l'oxine ou ses dérivés, la facilité de réduction augmenterait lorsqu'on passe de H_2Ox^+ à HOx et Ox^- ; en milieu alcalin, où la forme prédominante est Ox^- (si pH $> pK_2$), il existe toujours une certaine quantité - variable avec le pH - de molécules HOx non ionisées. Au courant de diffusion dû à la réduction de HOx s'ajouterait un courant de recombinaison dû aux molécules HOx régénérées

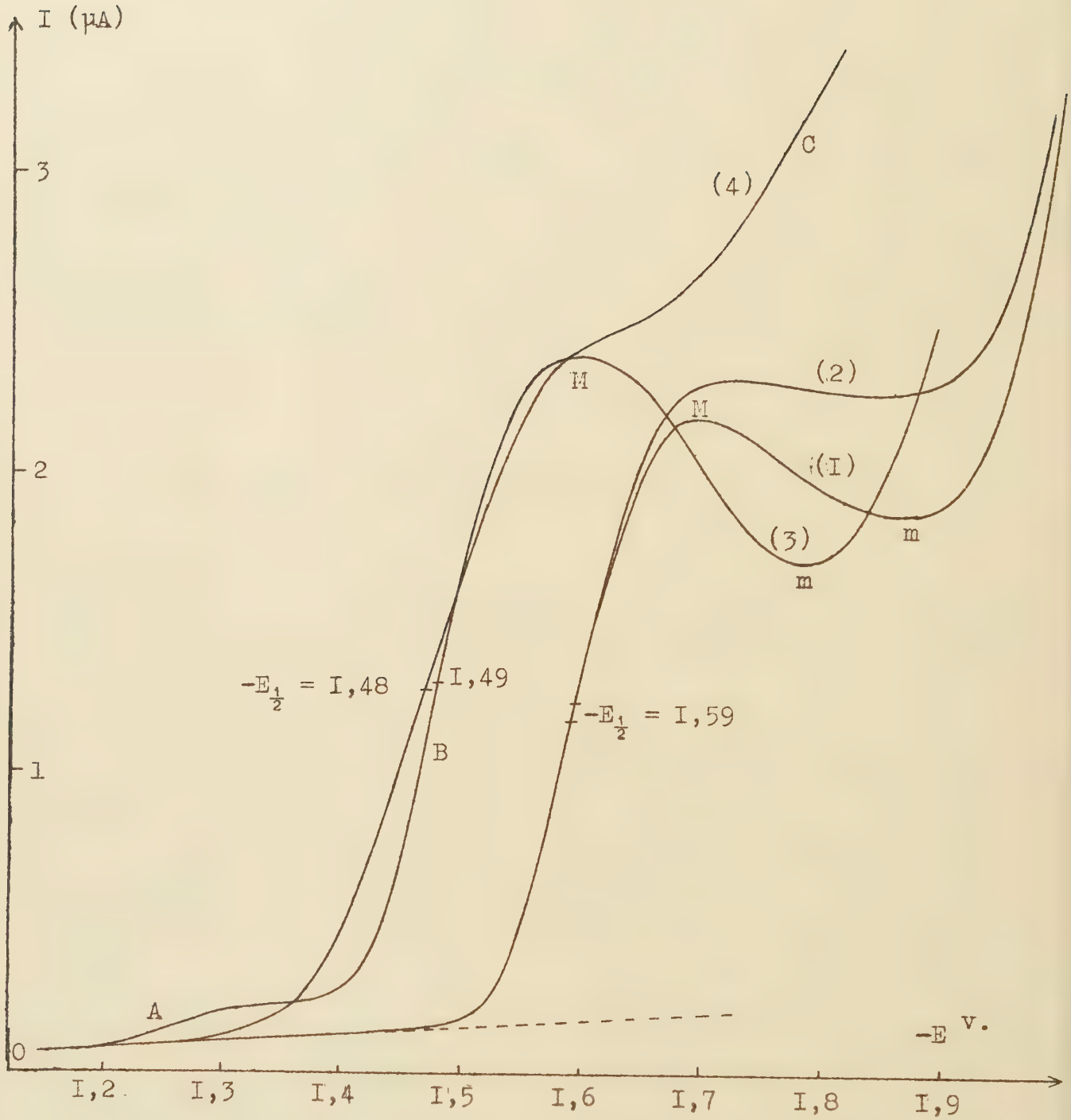


Fig. 22. - Polarogrammes avec et sans gélatine. pH I2.

I - Oxine I00 mg/litre, sans gélatine.
2 - " " " avec gélatine.
3 - Phényloxine I40 mg/litre, sans gélatine.
4 - " " " avec gélatine.

par déplacement (plus ou moins rapide) de l'équilibre $Ox^- + H^+ \rightleftharpoons HOx$. Ainsi, la vague B de la phényloxine pourrait résulter de la réduction de HPhOx, et le minimum m résulterait d'une diminution de la vitesse de recombinaison (cf. (I63), p. C I76).

Une telle interprétation appelle quelques remarques. Pour tenir compte du processus à I électron établi précédemment, il faut admettre que la vague correspond à la réduction de la totalité de la phényloxine présente en solution. Or, avec une constante de dissociation K_2 de l'ordre de 10^{-10}, la relation

$$\left[PhOx^-\right] = \frac{K_2}{\left[H^+\right]} \cdot \left[HPhOx\right]$$

montre qu'à pH I2 environ 99 % de la phényloxine est sous la forme $PhOx^-$. Dans l'hypothèse précédente, il faudrait donc admettre que la presque totalité de la vague est due au courant de recombinaison, ce qui impliquerait, pour la vitesse de recombinaison, une valeur élevée incompatible avec le milieu dans lequel ont été obtenus les polarogrammes.

S'il n'y a pas de courant de recombinaison, et d'après les conclusions de BRDICKA ce serait en général le cas pour les acides de pK > 8 (I63), il faut alors attribuer la vague A à la réduction de la forme $PhOx^-$; la vague B pourrait être due à un deuxième stade de réduction avec interférence possible d'une polymérisation du radical ($PhHOx^-$). Le polarogramme que nous avons obtenu à pH 9,7 (Fig.I6) s'interprète très bien également en attribuant la première vague à la forme HPhOx et la seconde aux ions $PhOx^-$; que les deux vagues soient à peu près de même hauteur s'explique si l'on considère que lorsque $pH \# pK_2$, $\left[PhOx^-\right] \# \left[HPhOx\right]$.

(Nous avons vu au chapitre III que les valeurs de pK_2 de l'oxine(9,85) et de la phényloxine sont peu différentes).

Mais alors, il n'est plus possible d'admettre l'explication suggérée par BRDICKA pour l'allure particulière des polarogrammes : le minimum m ne peut pas être attribué à une variation de la vitesse de recombinaison. Bien qu'il n'en ait pas été question dans les études précédemment citées, il est vraisemblable que le même problème se pose également avec d'autres dérivés de la quinoléine et de l'oxine. Nous avons vérifié (Fig. 22, courbes I et 2) que l'oxine elle-même en milieu fortement alcalin se comporte d'une façon analogue à la phényloxine ; cependant, il faut noter que dans le cas de l'oxine on n'observe pas de prévague d'adsorption, et que, d'autre part, la pente de la vague n'est

pas modifiée par l'addition de gélatine. De véritables maxima polaro graphiques ont, par ailleurs, été observés avec l'acide quinaldique (I56), l'oxine (I55) et diverses méthyloxines (I67), surtout aux pH moyens.

Enfin, si dans l'ensemble le comportement polarographique d la phényloxine est semblable, dans la mesure où nous l'avons étudié, celui de l'oxine, il faut cependant signaler une très nette différenc en ce qui concerne la position des potentiels de demi-vague, donc l facilité de réduction à la cathode à gouttes de mercure.

Le Tableau XVII donne les potentiels de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$ à di vers pH pour l'oxine et la phényloxine.

T A B L E A U XVII.

pH	$E_{\frac{1}{2}}$ volts	
	Oxine	Phényl-2-oxine
I,I0	-I,00 (a)	-0,65
9,7	-I,44 et -I,82 (a)	-I,29 et -I,64
I0	-I,39 et -I,6I (b)	-
	-I,46 et -I,85 (a)	-
I2	-I,58 (a)	-I,49 (sans gélatine) (c)
	-I,59 (c)	-I,48 (0,0I % gélatine)
	Oxine-sulfonique-5	Méthyl-2-oxine-sulfonique-5
II	-I,42 (d)	-I,52 (d)
	-I,36	-I,47
	Oxine	Méthyl-2-oxine.
I2	-I,58 (e)	-I,60 (e)

(a) d'après STOCK (I55)

(b) d'après STONE & FURMAN (I54)

(c) observé, Fig. 22.

(d) d'après PHILLIPS & FERNANDO (I68).

(e) d'après FERNANDO & PHILLIPS (I67).

On voit que quel que soit le pH, la phényloxine donne des vagues à des potentiels moins négatifs que l'oxine : l'effet du groupement C_6H_5 en position α est donc de faciliter la réduction. Ceci est conforme à la règle énoncée par SHIKATA & TACHI (I69) : plus le substituant est électronégatif, plus le composé est réductible (électrolytiquement). D'après les résultats rassemblés au tableau XVII, l'introduction sur l'oxine d'un groupement CH_3 en α a un effet inverse, en accord avec la règle précédente. Cet effet est peu apparent dans le cas de la méthyl-2-oxine (LYONS (I70) a calculé théoriquement que l'introduction d'un groupement méthyle sur le noyau pyridique devrait produire un déplacement de $-0,030^V$ du potentiel de demi-vague) ; il est plus net avec les dérivés 5-sulfoniques.

La règle établie qualitativement par SHIKATA & TACHI a été vérifiée quantitativement par BROCKMAN & PEARSON (I7I) avec diverses benzophénones, pour lesquelles le potentiel de demi-vague était une fonction linéaire de la constante de substitution σ de HAMMETT(I72). Pour tenter d'établir une relation analogue dans le cas des différents dérivés de la quinoléine, nous disposons d'une autre grandeur en relation avec la densité électronique au point intéressé par la réaction; nous voulons parler du pK_I puisqu'il semble que la réduction des oxines quel que soit le pH, impliquerait au moins une réaction réversible du type :

$$R \equiv N + e^- + H^+ \rightleftharpoons -R = NH .$$

Le tableau XVIII rassemble les résultats ($E_{\frac{1}{2}}$ à pH I2 et pK_I) obtenus jusqu'ici pour l'oxine et ses dérivés.

Ces mêmes résultats sont représentés graphiquement par la figure 23. Sans aller jusqu'à prétendre que les quantités $E_{\frac{1}{2}}$ et pK_I pour l'oxine et ses dérivés sont liées par une relation linéaire, nous pensons que la figure 23 montre d'une façon mieux que qualitative que les effets de l'introduction d'un substituant sur la basicité de l'azote hétérocyclique et sur la facilité de réduction à la cathode à gouttes de mercure sont inverses l'un de l'autre : en particulier, la phényl-2-oxine, faiblement basique, est plus facilement réduite qu'aucune autre oxine.

TABLEAU XVIII.

Subtituants	pK_I	Référence	$E_{\frac{1}{2}}$ à pH I2	Référence
Aucun	5,05 5,02 5,0*	BORREL & PÂRIS (3) NÄSÄNEN & al. (I73) PHILLIPS & MERRITT(46)	-I,58	STOCK (I55) FERNANDO & PHILLIPS (I67)
Méthyl-2	5,65 5,65	BORREL & PÂRIS (3) PHILLIPS & MERRITT(46)	-I,60	"
Méthyl-3	5,05	PHILLIPS (49)	-I,58	"
Méthyl-4	5,65	PHILLIPS & MERRITT(46)	-I,63	"
Diméthyl-2-3	6,0	PHILLIPS (49)	-I,65	"
Phényl-2	~3,85**	Ce travail	-I,48	cf. Fig. I8
Sulfonique(5 ***	4,I 4,09	PHILLIPS & MERRITT(46) NÄSÄNEN (I74) t = 25º C.	-I,48	PHILLIPS & FERNANDO (I68)
Méthyl-2-sulfonique-5	4,9	PHILLIPS & MERRITT(46)	-I,57	"

* Les valeurs tirées des références (46) et (49) ont été ramenées à 20º C. par : pK_I (20ºC) # pK_I (25ºC) + 0,I (cf. (I73)).

** Valeur approximative en milieu aqueux calculée d'après les données du Chap. III, tableau III.

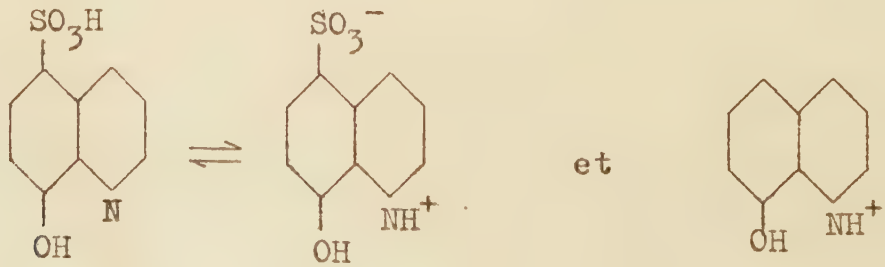
*** L'acide oxine-sulfonique-5 étant un acide dibasique, il semble que pK_I concerne la dissociation du groupement sulfonique, soit :

$$H_2Ox\text{-}SO_3 \rightleftharpoons HOx\text{-}SO_3^- + H^+$$

et non pas celle d'un ion quinoléinium :

$$H_3\text{-}Ox^+\text{-}SO_3 \rightleftharpoons H_2\text{-}Ox\text{-}SO_3 + H^+$$

dont l'existence est peu vraisemblable. Mais l'examen des spectres en milieu acide (cf. NÄSÄNEN (I74)) montre qu'il y a entre les formes : H_2OxSO_3 et H_2Ox^+ une analogie que l'on peut traduire par les structures suivantes :



L'existence d'une certaine proportion de zwitterions justifie l'emploi que nous avons fait du pK_I comme grandeur caractéristique de la basicité de l'atome d'azote même dans le cas des acides 5-sulfoniques.

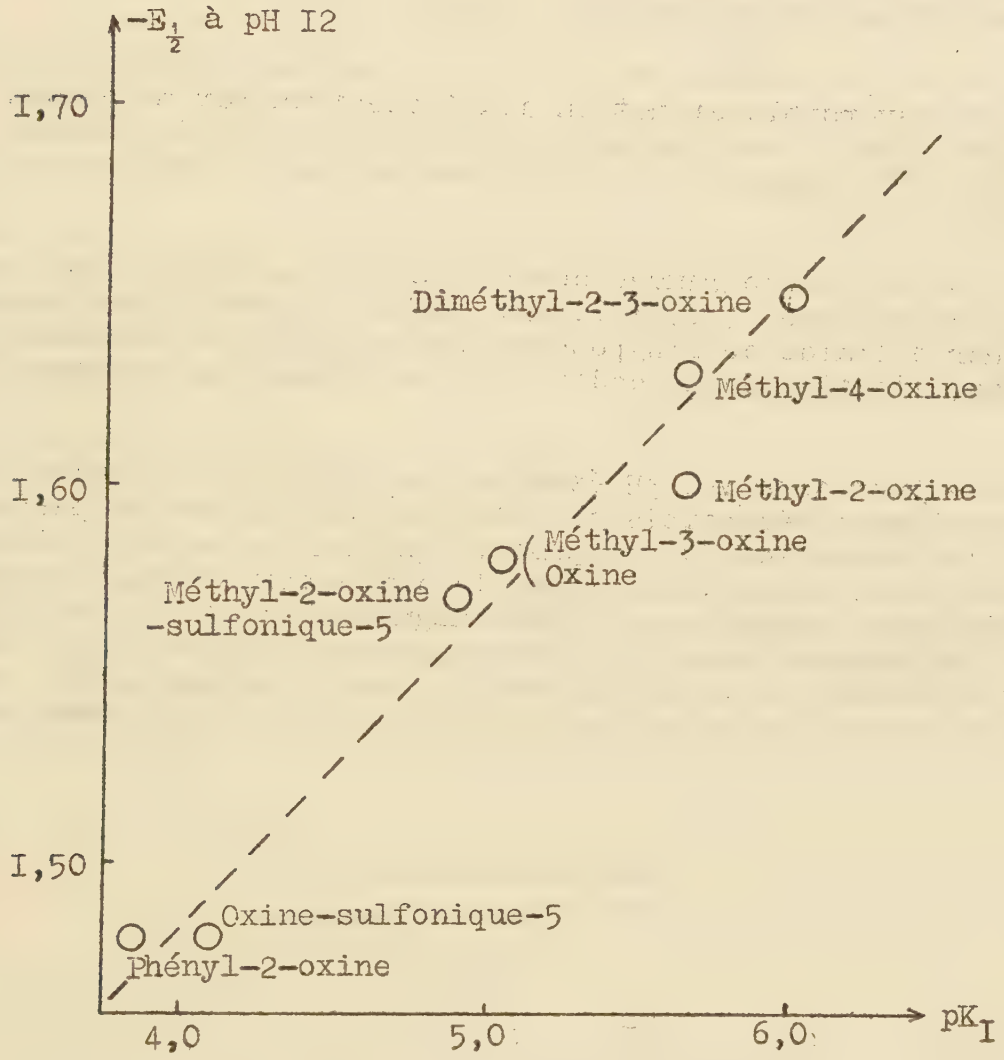


Fig. 23. - Relation entre les potentiels de réduction polarographique à pH I2 et les constantes de basicité pK_I de diverses oxines.

En guise de conclusion, nous résumerons comme suit les principaux points de ce chapitre.

I°/ - La polarographie permet le dosage de la phényloxine à des concentrations allant jusqu'à 10^{-5} mole/litre ;

2°/ - Pour les pH étudiés, la phényloxine et l'oxine ont un comportement polarographique très analogue ;

3°/ - En particulier à pH I2 le processus de la réduction ($E_{\frac{1}{2}}$ = I,49) est réversible et met en jeu I électron par molécule. Le calcul donne pour le coefficient de diffusion à 25° C., la valeur D = $0,76.10^{-5}$, inférieure à celle admise pour l'oxine soit : D = $0,85.10^{-5}$;

4°/ - Les polarogrammes obtenus en milieu alcalin ont une allure bien particulière (cf. Fig. 22), qu'il ne paraît pas possible d'expliquer à l'aide de l'hypothèse des courants de recombinaisons. De même, l'action d'une addition de gélatine pose un problème;

5°/ - Pour tous les pH étudiés, la phényloxine apparaît comme plus facilement réductible que l'oxine, ce qui est en parfait accord avec l'introduction du groupement C_6H_5 sur le noyau. D'une façon générale, nous avons vérifié que la diminution de la basicité de l'atome d'azote s'accompagnait d'une augmentation de la facilité de réduction polarographique. (Cette conclusion suppose que le substituant introduit sur le noyau ne modifie pas le processus de réduction, ce qui n'est peut-être pas le cas pour la méthyl-2-oxine).

CHAPITRE VI.

----=ooOoo=----

SPECTRES D'ABSORPTION DE LA PHENYLOXINE DANS L'ULTRAVIOLET.

Il semble superflu de justifier l'intérêt d'une étude de l'absorption de la phényloxine dans l'ultraviolet ; nous avons vu (cf. Chap. I) que la spectrophotométrie constitue l'une des méthodes les plus couramment employées pour appliquer un réactif tel que l'oxine à des problèmes d'analyse quantitative. A plusieurs reprises, au cours des chapitres antérieurs (cf. Chap. III, § II; Chap. V , § II), nous avons laissé entrevoir la possibilité de préciser certaines caractéristiques de la phényloxine (constantes de dissociation, solubilité) par l'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet. Ce sont effectivement de telles déterminations qui feront l'objet des paragraphes du présent chapitre.

Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectrophotomètre BECKMAN, Modèle DU, de 240 à 400 mμ avec la lampe à hydrogène et des cuves de silice de I,00 cm., à la température ordinaire. Dans tous les cas on employait comme référence une solution contenant exactement les mêmes constituants, sauf le produit à étudier.

Les courbes ont été tracées en portant la densité $d = \log \frac{I_o}{I}$ en fonction de la longueur d'onde λ (mμ).

I. - SPECTRES D'ABSORPTION DANS DIFFERENTS SOLVANTS.

A - Spectre dans le cyclohexane.

En opérant dans le cyclohexane, solvant non polaire, on est assuré d'obtenir le spectre de la phényloxine sous sa forme moléculaire HPhOx à l'exclusion des formes ioniques $PhOx^-$ et H_2PhOx^+. Il pourra être intéressant de comparer le spectre avec ceux obtenus dans le même solvant pour des molécules analogues ; et de plus, ce spectre dans le cyclohexane constituera, lors d'études dans d'autres conditions, une référence permettant de mettre en évidence l'action éventuelle du solvant sur l'absorption.

Le cyclohexane utilisé était du cyclohexane pur pour spectroscopie.

Les courbes d'absorption obtenues, reproduites dans la figure 24, comportent deux maxima : l'un à 322-4 mμ, l'autre, beaucoup plus intense, à 27I-2 mμ.

Les résultats d'une série de mesures effectuées à différentes concentrations sont rassemblés dans le tableau XIX qui donne en fonction de la concentration C, les densités d_{27I} et d_{323} correspondant à chacun des maxima.

TABLEAU XIX.

C mg/l.	0,54	I,57	3,25	5,97	I0,5	I7,9	28,5	35,8
mole/l. .I0^5	0,24	0,7I	I,47	2,70	4,75	8,I0	I2,9	I6,4
d_{27I}	0,I2I	0,32I	0,692	I,258	-	-	-	-
d_{323}	0,0I5	0,034	0,075	0,I4I	0,243	0,4II	0,638	0,8I5

La figure 25, qui met en évidence la relation linéaire entre C et d pour les deux bandes d'absorption, apporte la preuve que chacune d'elles suit la loi de BEER.

Pour les coefficients d'extinction moléculaire ε (ε défini par $d = \varepsilon.C.l$ avec C = concentration en mole/litre et l = I,00I cm) on obtient les valeurs suivantes :

$$\varepsilon_{27I} = 46,6.I0^3 \qquad \varepsilon_{323} = 5,0.I0^3$$

Les spectres dans le cyclohexane d'une série d'oxines 2-substituées ont été tracés et discutés par PHILLIPS et ses collaborateurs (48) ; en ce qui concerne la phényloxine, nos résultats sont en bon accord ; cependant, nos valeurs de coefficients d'extinction sont un peu plus fortes que celles publiées par cet auteur (ε_{27I} = 40,8.I0^3; ε_{32I} = 4,25.I0^3). Il est possible que ceci résulte d'une différence dans la qualité du cyclohexane utilisé.

Si l'on compare les spectres d'absorption dans le cyclohexane pour la phényloxine et pour les oxines méthyl-substituées(47) on peut faire les remarques suivantes :

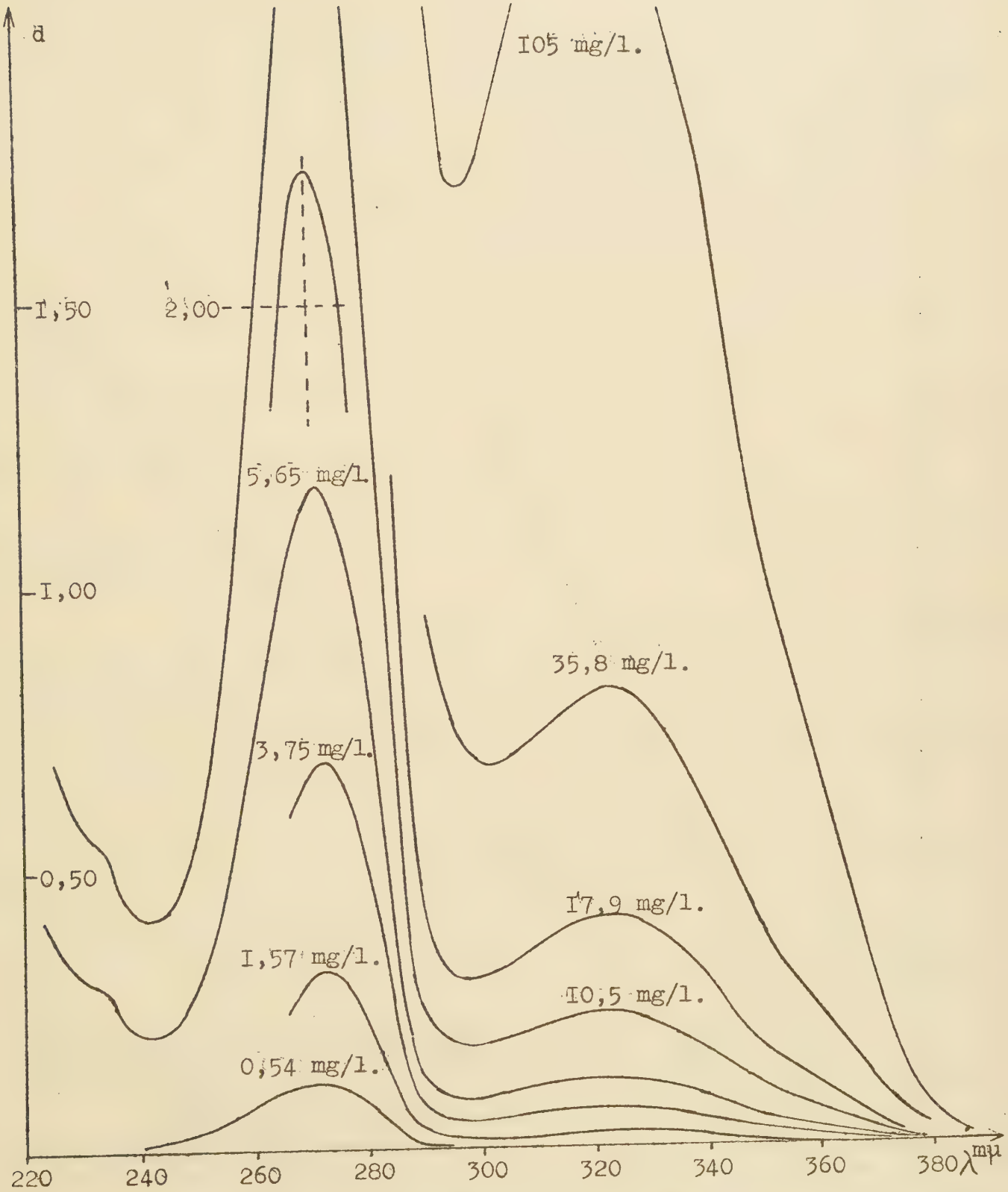


Fig. 24. - Spectres d'absorption de l'ultraviolet par la phényloxine dans le cyclohexane.

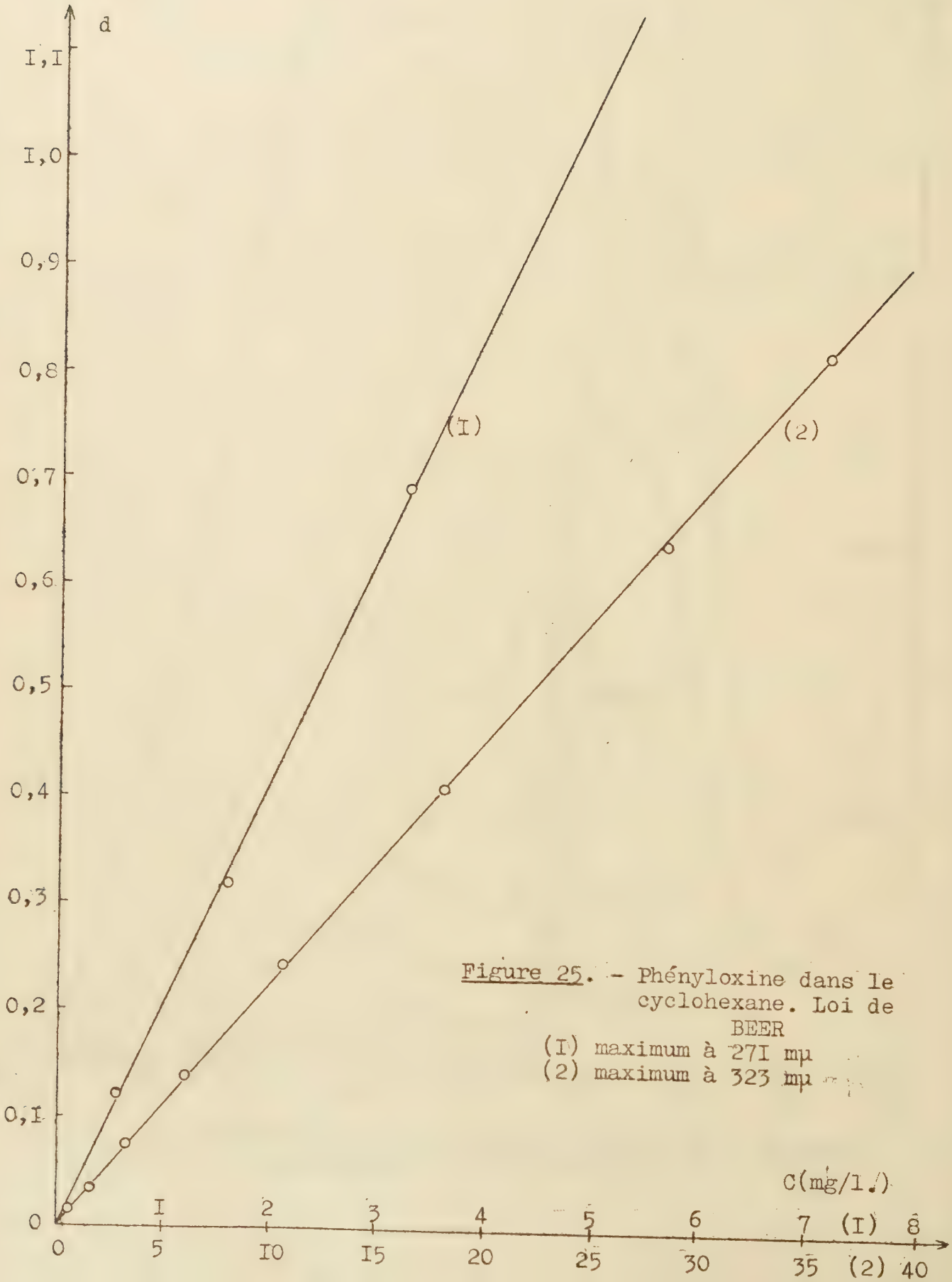


Figure 25. - Phényloxine dans le cyclohexane. Loi de BEER
(I) maximum à 27I mμ
(2) maximum à 323 mμ

I°/ - Le maximum $\lambda = 242$ mμ ($\varepsilon = 42.10^3$) de l'oxine se retrouve très peu déplacé dans les spectres des dérivés : méthyl-2 ($\lambda = 246$ mμ, $\lambda = 53.10^3$), méthyl-4 ($\lambda = 242$ mμ, $\varepsilon = 48.10^3$) et diméthyl-2-4 ($\lambda = 246$ mμ, $\varepsilon = 50.10^3$). Avec la phényl-2-oxine ($\lambda = 271$ mμ, $\varepsilon = 46,6.10^3$) on observe un déplacement bathochromique important.

2°/ - L'autre bande d'absorption se déplace peu, sauf dans le cas des dérivés méthyl-2 :

	Oxine	Méthyl-2	Méthyl-4	Diméthyl-2-4	phényl-2
λ (mμ)	320	309	319	309	323
$\varepsilon.10^{-3}$	2,4	2,9	3,3	3,3	5,0

mais l'intensité de cette bande est accrue.

B - Milieu hydroalcoolique.

Le fait d'utiliser un solvant polaire ne modifie pas considérablement le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de la phényloxine ; ainsi, dans l'alcool à 95° G.L., on retrouve les deux maxima à 270 et 322 mμ.

Dans un but pratique (cf. § II) une étude plus détaillée a été faite dans l'alcool à 50° G.L. Les courbes d'absorption obtenues (Fig. 26) sont analogues à celles dans le cyclohexane. Les deux maxima, situés à 270 et 321-3 mμ (au lieu de 271-2 et 322-4), vérifient très bien la loi de BEER dans le domaine de concentrations étudié, comme le montrent les valeurs numériques du tableau XX et les droites (1) et (2) de la figure 27.

TABLEAU XX.

C mg/l.	0,2	2	5	10	20	33,3	50
(mole/l. $.10^5$)	0,09	0,905	2,26	4,53	9,05	15,1	22,6
d_{270}	0,040	0,422	1,025	2,08	-	-	-
d_{322}	-	0,054	0,132	0,269	0,538	0,892	1,34

Pour les coefficients d'extinction moléculaire on obtient les valeurs suivantes :

$\varepsilon_{270} = 46.10^3$ $\qquad$ $\varepsilon_{322} = 6,0.10^3$

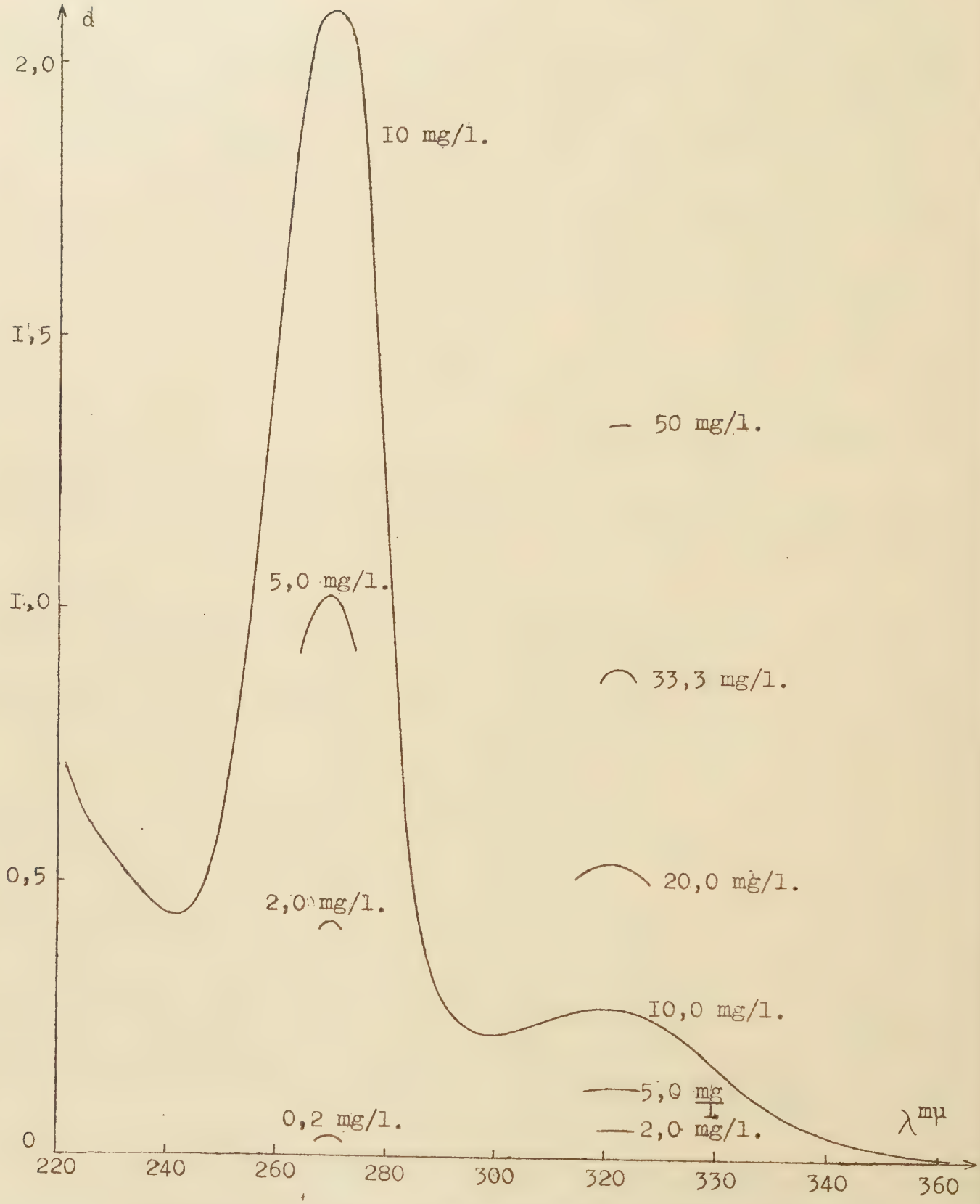


Figure 26. - Spectre d'absorption de l'ultraviolet par la phényloxine dans l'alcool 50º G.L.

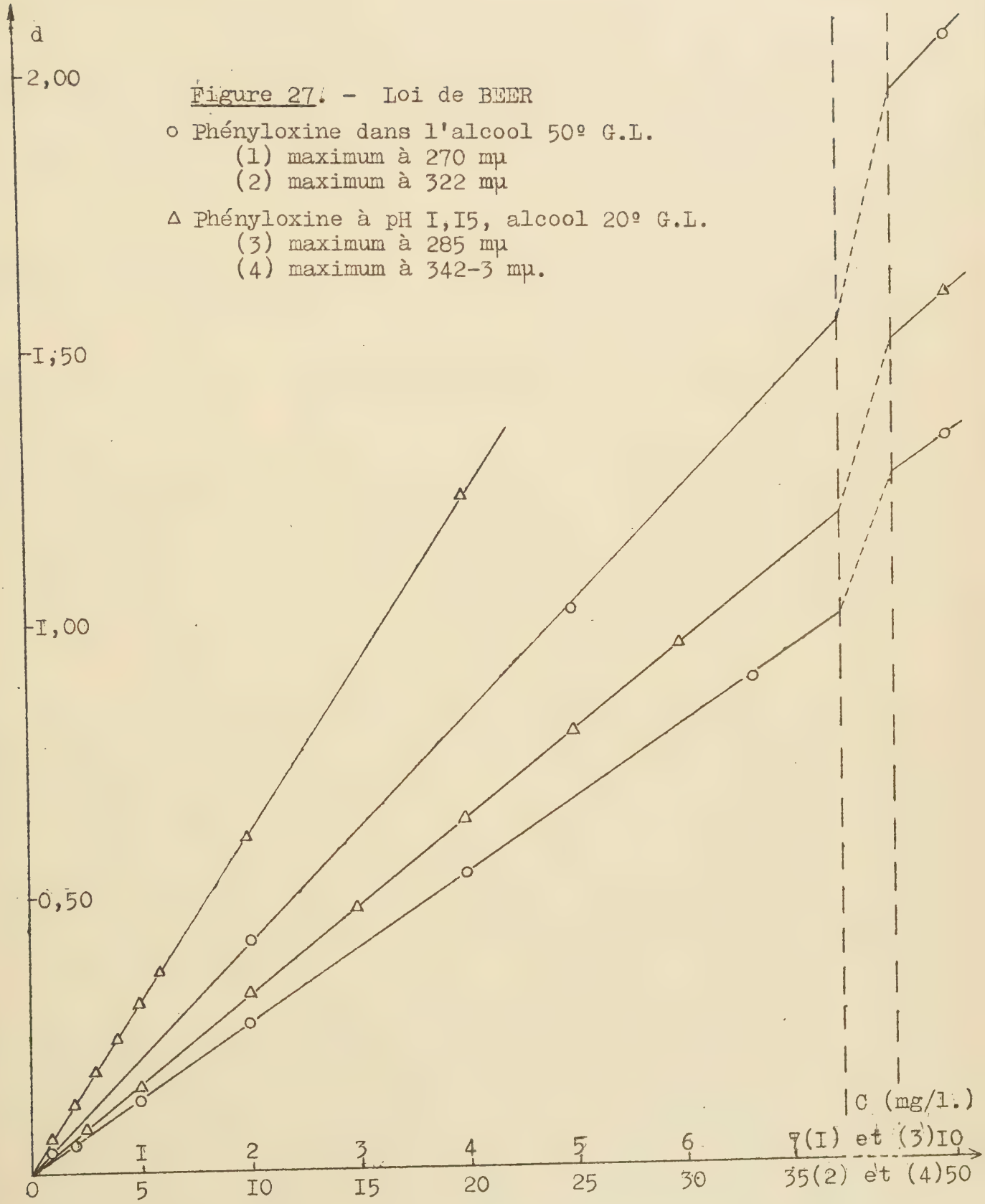


Figure 27. - Loi de BEER

o Phényloxine dans l'alcool 50º G.L.
(1) maximum à 270 mμ
(2) maximum à 322 mμ

Δ Phényloxine à pH I,I5, alcool 20º G.L.
(3) maximum à 285 mμ
(4) maximum à 342-3 mμ.

C - Courbes d'absorption en fonction du pH.

Afin de connaître l'effet du pH sur le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de la phényloxine, nous avons tracé une série de courbes avec une concentration uniforme de IO mg. par litre, en milieu hydroalcoolique à 20º G.L. tamponné (voir détails au § III). Les spectres obtenus à différents pH sont reproduits sur les figures 28(milieu acide) et 29 (milieu alcalin).

La loi de BEER a été vérifiée pour les maxima λ = 285 mμ et λ = 34I-2 mμ du spectre à pH I,I5. Les résultats (tableau XXI) donnent les droites d'étalonnage (3) et (4) de la figure 27,que nous utiliserons plus loin (cf. § IV).

TABLEAU XXI.

C mg/l.	0,5	I	2	3	4	5	6	IO	20
mole/l .IO^5	0,226	0,453	0,905	I,36	I,8I	2,26	2,7I	4,53	9,05
d_{285}	0,074	0,I5I	0,324	0,473	0,632	0,799	0,955	I,609	> 2
d_{32I-2}	-	0,06I	0,I25	0,I85	0,248	0,308	0,362	0,6I2	I,237

Ces valeurs donnent pour les coefficients d'extinction moléculaire :

$$\varepsilon_{285} = 35,5.IO^3 \qquad \varepsilon_{32I-2} = I3,7.IO^3$$

Le trait caractéristique de l'évolution du spectre avec le pH est un déplacement bathochromique des bandes d'absorption lorsqu'on passe du milieu neutre aux milieux acide ou alcalin ; de plus, en milieu fortement acide, il apparaît un nouveau maximum vers 250 mμ. Aux valeurs I,IO et I3,7 du pH on a pratiquement uniquement affaire aux formes ioniques : les courbes à ces pH représentent donc les spectres d'absorption dans l'ultraviolet respectivement des ions H_2PhOx^+ et $PhOx^-$, le spectre de la forme moléculaire HPhOx étant, à quelque chose près, celui obtenu à un pH voisin du point isoélectrique(7,I5), ou mieux, celui obtenu précédemment dans le cyclohexane. L'évolution du spectre dans l'un ou l'autre sens rend compte du passage de la forme neutre HPhOx en forme acide H_2PhOx^+ ou en forme basique $PhOx^-$.

Il apparaît sur chacun des réseaux de courbes des figures 28 et 29 un certain nombre de "points isobestiques", c'est-à-dire pour lesquels l'absorption est indépendante du pH. On sait que cette circonstance se produit pour toute longueur d'onde où le coefficient d'extinction moléculaire est identique pour toutes les formes existant dans la solution. Nous avons numéroté de (I) à (5) les points isobestiques relevés en milieu acide (Fig. 28) et de (6) à (9) ceux observés en milieu alcalin (Fig. 29) ; les longueurs d'onde et les coefficients d'extinction moléculaire correspondant à chacun de ces points sont rassemblés dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII.

Longueurs d'onde λ mμ et coefficients d'extinction moléculaire ε aux points isobestiques.

Milieu acide			Milieu alcalin		
Nº	λ	$\varepsilon.10^{-3}$	Nº	λ	$\varepsilon.10^{-3}$
(I)	240-I	9,5	(6)	243-4	9,8
(2)	249-50	I4,2	(7)	275-6	35,6
(3)	278	28,8	(8)	303-4	5,2
(4)	302-3	5,0	(9)	347-8	2,3
(5)	3I6-7	6,0			

L'examen de ce tableau ou, ce qui revient au même, la superposition des figures 28 et 29 révèle que les points (I) et (6) d'une part, les points (4) et (8) d'autre part, sont pratiquement confondus; ce sont donc des points isobestiques communs au milieu acide et au milieu alcalin tandis que (2), (3) et (5) n'appartiennent qu'au milieu acide et (7) et (9) sont propres au milieu alcalin.

Nous pouvons donc écrire :

1) qu'à 249, 278 et 3I6 mμ

$$\varepsilon_{H_2PhOx^+} = \varepsilon_{HPhOx} \qquad \text{(milieu acide)}$$

2) à 275 et à 347 mμ

$$\varepsilon_{PhOx^-} = \varepsilon_{HPhOx} \qquad \text{(milieu alcalin)}$$

3) à 242 et à 303 mμ

$$\varepsilon_{PhOx^-} = \varepsilon_{HPhOx} = \varepsilon_{H_2PhOx^+} \qquad \text{(milieux acide et alcalin)}$$

Cette dernière égalité suggère que, dans l'édifice moléculaire des 3 formes pouvant exister en solution, il y a probablement une disposition commune des liaisons qui serait responsable de l'absorption dans cette région du spectre ; ceci revient à admettre une certaine analogie de structure entre les deux formes ioniques $PhOx^-$ et H_2PhOx^+. Cette dernière apparaît d'ailleurs lorsqu'on compare les spectres en milieu fortement acide et fortement alcalin ; entre la

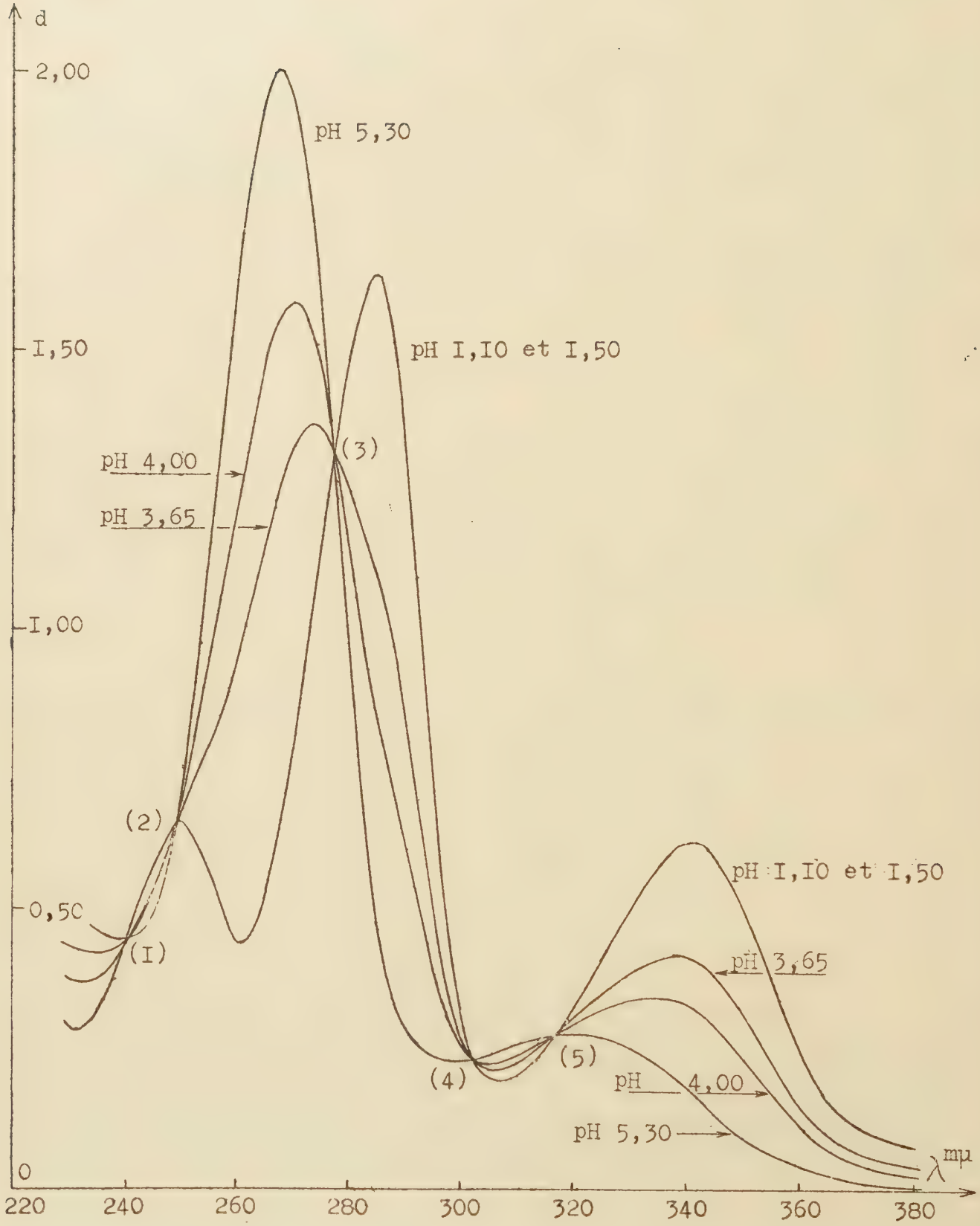


Figure 28. - Spectres d'absorption de l'ultraviolet par la phényloxine (C = I0 mg/l.) en milieu hydroalcoolique 20º G.L. à différents pH. (milieu acide).

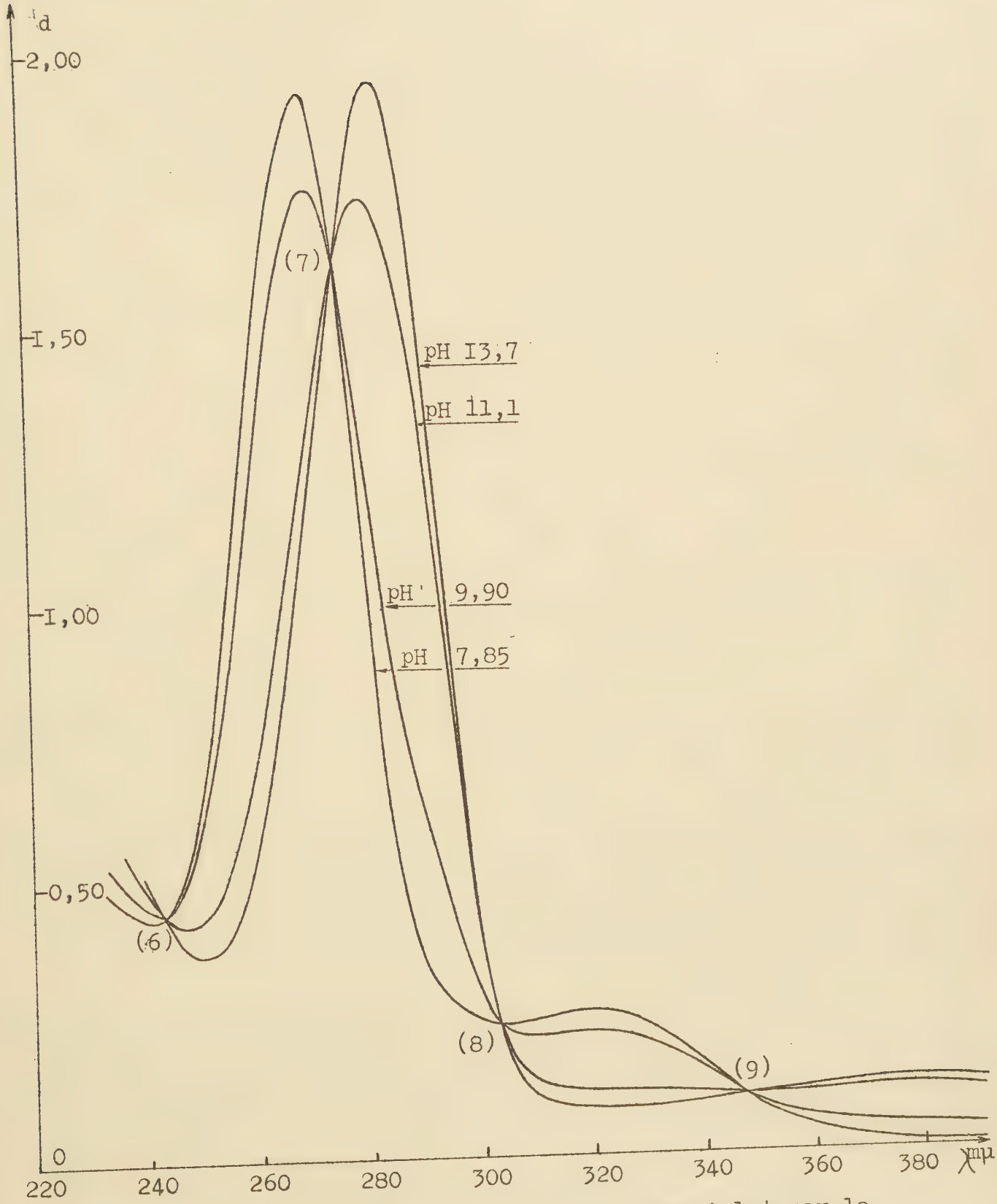
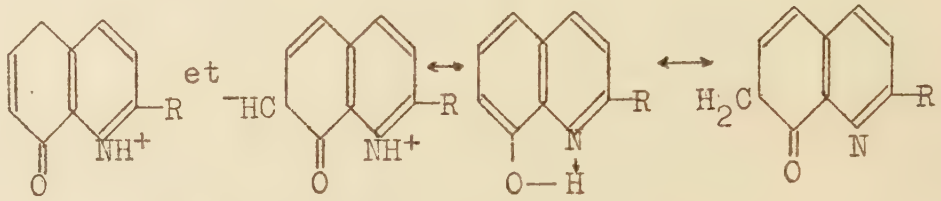


Figure 29. - Spectres d'absorption de l'ultraviolet par la phényloxine (C = IO mg/l.) en milieu hydroalcoolique 20º G.L. à différents pH. (milieu alcalin).

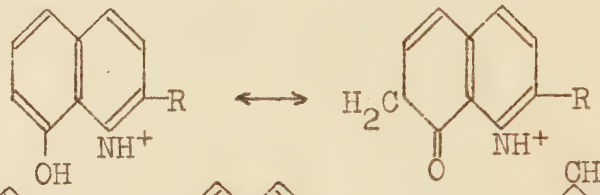
bande λ = 283, ε = 42,0.I0^3 à pH I3,7 et la bande λ = 285, ε = 35,5.I0^3 à pH I,I0 mis à part lorsqu'on passe de l'une à l'autre, un effet hypochromique sans doute en relation avec l'apparition de la bande supplémentaire λ = 250-I, ε = I4,4.I0^3 en milieu acide.

Si l'on considère les équilibres tautomériques ou électromériques suivants (entre autres) :

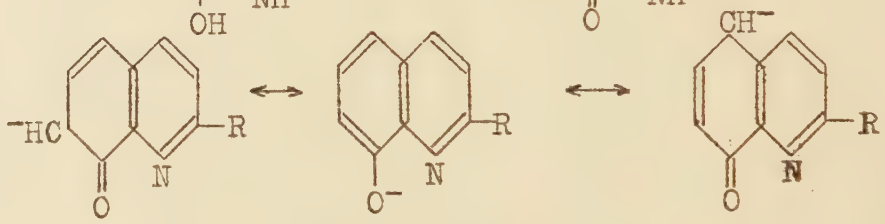
en milieu neutre :



en milieu acide :



en milieu alcalin



on voit qu'il est possible d'écrire des structures analogues pour les trois formes, ioniques et moléculaires, ce qui concorde avec les similitudes observées dans les spectres.

Ces structures ont été envisagées et discutées par divers auteurs (I76),(I3I),(47),(4) ; en particulier, les deux maxima de la bande de plus grande longueur d'onde de l'oxine en milieu alcalin ont été attribués aux deux formes céto-tautomères 7-8 et 5-8 (I3I). Pour la phényloxine, cette bande (Fig. 30) est analogue - mis à part un déplacement bathochromique important - à celle de l'oxine ; la même explication est donc valable.

L'évolution en fonction du temps des solutions alcalines, signalée pour l'oxine (4), a été également observée, quoique moins nettement, avec la phényloxine. Il semble que cette évolution soit d'origine photochimique. Ainsi, la solution ayant servi à obtenir le spectre de la figure 30, conservée 4 jours à l'obscurité, a redonné exactement la même courbe.

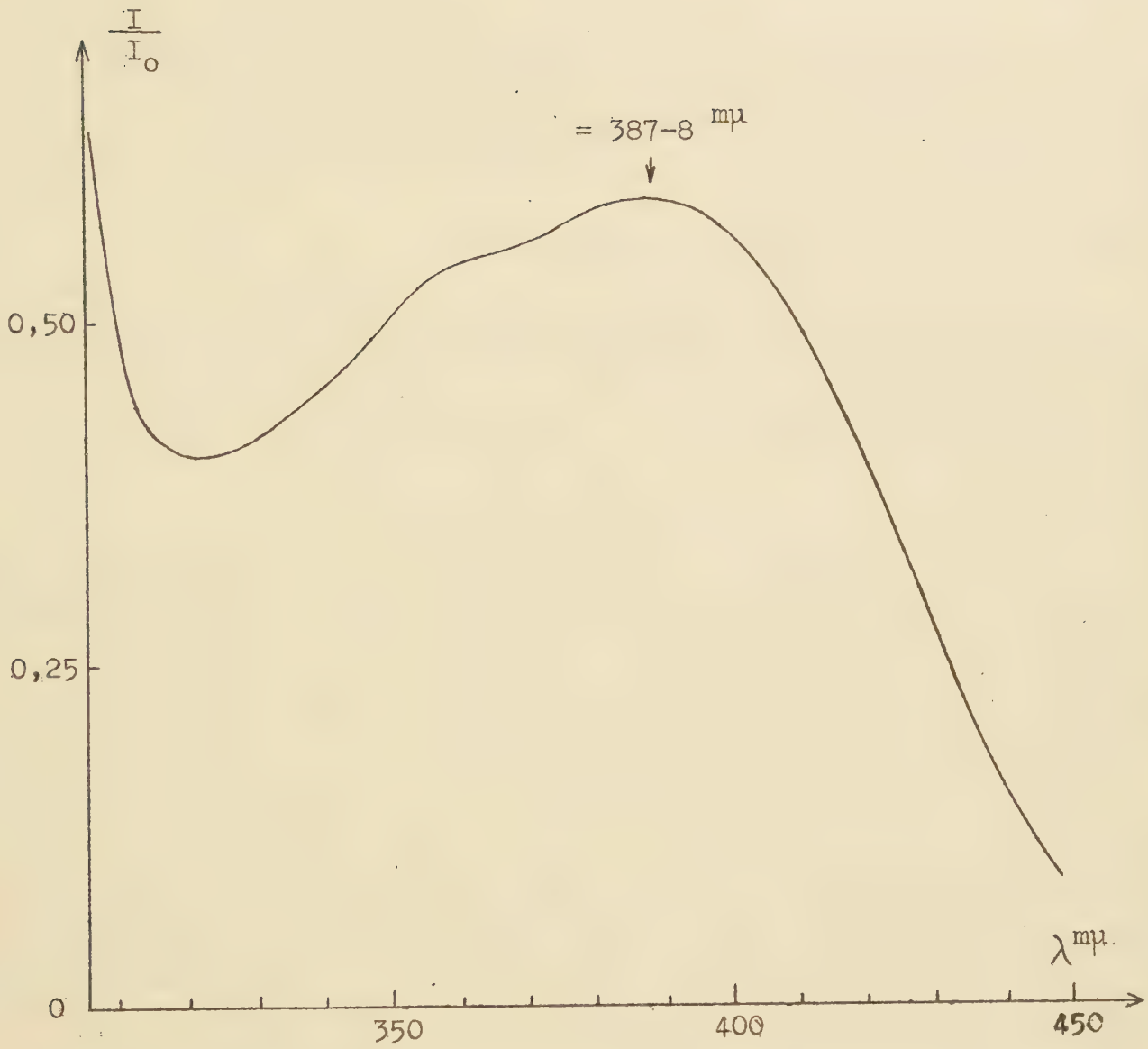


Fig. 30. - Bande d'absorption de la phényloxine en milieu alcalin (pH I2,5). C = 28,8 mg/l.

II. - SOLUBILITE DE LA PHENYLOXINE.

Les mesures suivantes de solubilité sont une application immédiate des résultats du § I, B : nous utiliserons les doites d'étalonnage (I) et (2) de la figure 27 pour mesurer la solubilité de la phényloxine dans l'eau et dans des mélanges hydroalcooliques de teneur en alcool variable.

La méthode consistera donc simplement à prélever une partie aliquote de la solution saturée, à l'amener à un volume connu en ajoutant les quantités d'eau et d'alcool pour obtenir une teneur finale en alcool de 50 % en volume, et à mesurer l'extinction à la longueur d'onde convenable, c'est-à-dire 270 ou 322 mμ suivant la concentration.

A - Solubilité de la phényloxine dans l'eau.

De l'eau bidistillée "dégazée" par barbotage d'un courant d'azote a été saturée de phényloxine par agitation durant un temps suffisant, soit 43 heures dans un cas, et 67 heures dans l'autre. Les deux essais ont donné pour la solubilité s de la phényloxine dans l'eau pure à la température ordinaire (22 ± IºC), la même valeur :

$$s = 3,75 \text{ mg/litre}$$

c'est-à-dire : $s = I,7.I0^{-5}$ mole/litre.

Pour différentes oxines on trouve dans la littérature les résultats suivants de mesures de solubilité : pour l'oxine elle-même $3,59.I0^{-3}$ (5); $3,78.I0^{-3}$ (I29); $4,80.I0^{-3}$ (I75) ; selon STONE et FRIEDMAN (I3I), $6,I2.I0^{-3}$ à 25º C ; PHILLIPS et ses collaborateurs donnent les valeurs suivantes : pour l'oxine $4,47.I0^{-3}$ à 25º C (I35), pour la méthyl-2-oxine $2,46.I0^{-3}$ à 25º C (I35), pour la méthyl-3- et la diméthyl-2-3, vers 30º C respectivement $5,4.I0^{-4}$ et $4,8.I0^{-4}$ (49). De la comparaison de ces divers résultats avec notre valeur de la solubilité de la phényl-2-oxine, il ressort que cette dernière est beaucoup moins soluble que l'oxine ou ses dérivés méthylés, ce qui n'est pas du tout surprenant. Ceci constitue un sérieux inconvénient pour des applications analytiques, à moins d'utiliser une technique telle que la précipitation par extraction. Par contre, cette faible solubilité serait un avantage pour des opérations chromatographiques analogues à celles signalées (99),(I00) avec l'oxine.

La solubilité en fonction du pH peut se calculer à partir de la valeur mesurée dans l'eau. On peut admettre que cette valeur représente la "solubilité intrinsèque", c'est-à-dire la solubilité s_o de la forme moléculaire HPhOx, en négligeant les formes ioniques. En effet, la solubilité s_{iso} au point isoélectrique s'écrit :

$$s_{iso} = s_o\left(I + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_I}}\right)$$

avec $K_2 \sim I0^{-I0}$ et $K_I \sim I0^{-5}$, on a $s_{iso} = I,006\ s_o \# s_o$

De même, aux pH voisins du point isoélectrique on pourra négliger la faible contribution des formes $PhOx^-$ ou H_2PhOx^+ , et il ne sera pas indispensable de tamponner. En admettant que la solubilité intrinsèque $s_o = I,7.I0^{-5}$ est constante, quel que soit le pH, la solubilité

totale $s = s_o + [PhOx^-] + [H_2PhOx^+]$ sera :

$$s \# s_o \left(I + \frac{[H^+]}{K_I} \right) \text{ en milieu acide,}$$

$$s \# s_o \left(I + \frac{K_2}{[H^+]} \right) \text{ en milieu alcalin (cf. I3I)}$$

B - Solubilité de la phényloxine en milieu hydroalcoolique neutre.

Les résultats obtenus avec des teneurs croissantes en alcool sont réunis dans le tableau XXIII et représentés graphiquement par la courbe de la figure 3I. On voit que la solubilité de la phényloxine, qui varie peu jusqu'à 25 ou 30 % d'alcool, ne commence à augmenter rapidement qu'à partir de teneurs en alcool de l'ordre de 40 %, ce qui justifie les concentrations en alcool que nous avons adoptées dans l'étude potentiométrique de la précipitation des phényloxinates. (Chapitre III).

III. - MESURE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DE LA PHENYLOXINE.

A - Méthode.

La mesure spectrophotométrique des constantes de dissociation est basée sur la relation suivante entre les coefficients d'extinction des trois formes à une même longueur d'onde et leurs concentrations :

$$(\varepsilon - \varepsilon_{H_2Ox^+}) \cdot [H_2Ox^+] + (\varepsilon - \varepsilon_{HOx}) \cdot [HOx] + (\varepsilon - \varepsilon_{Ox^-}) \cdot [Ox^-] = 0 \qquad (I)$$

où ε est le coefficient d'extinction du mélange de concentration totale $C = [H_2Ox^+] + [HOx] + [Ox^-]$. Si l'on exprime les concentrations en fonction de $[H^+]$, K_I et K_2, on obtient l'équation (2) (cf. NÄSÄNEN (I73)) :

$$(\varepsilon - \varepsilon_{HOx}) + (\varepsilon - \varepsilon_{Ox^-}) \cdot \frac{K_2}{[H^+]} + (\varepsilon - \varepsilon_{H_2Ox^+}) \cdot \frac{[H^+]}{K_I} = 0 \qquad (2)$$

qui exprime le coefficient d'extinction ε du mélange en fonction du pH et des 5 paramètres (inconnus) ε_{HOx}, $\varepsilon_{H_2Ox^+}$, ε_{Ox^-}, K_I et K_2.

Les 3 équations suivantes :

$$\varepsilon_a \# \varepsilon_{H_2Ox^+} \qquad \varepsilon_i \# \varepsilon_{HOx} \qquad \varepsilon_b \# \varepsilon_{Ox^-}$$

TABLEAU XXIII.

Solubilité de la phényloxine en fonction de la teneur en alcool. T = 22 ± Iº C.

dº G.L.	s mg/l.	
	Agitation : 43 heures.	Agitation : 67 heures.
0	3,75	3,75
I0	7,0	7,0
20	I6,5	I6,8
30	5I,0	5I,2
35	-	I37
40	2I4	220
45	-	#5I0
50	-	# 930

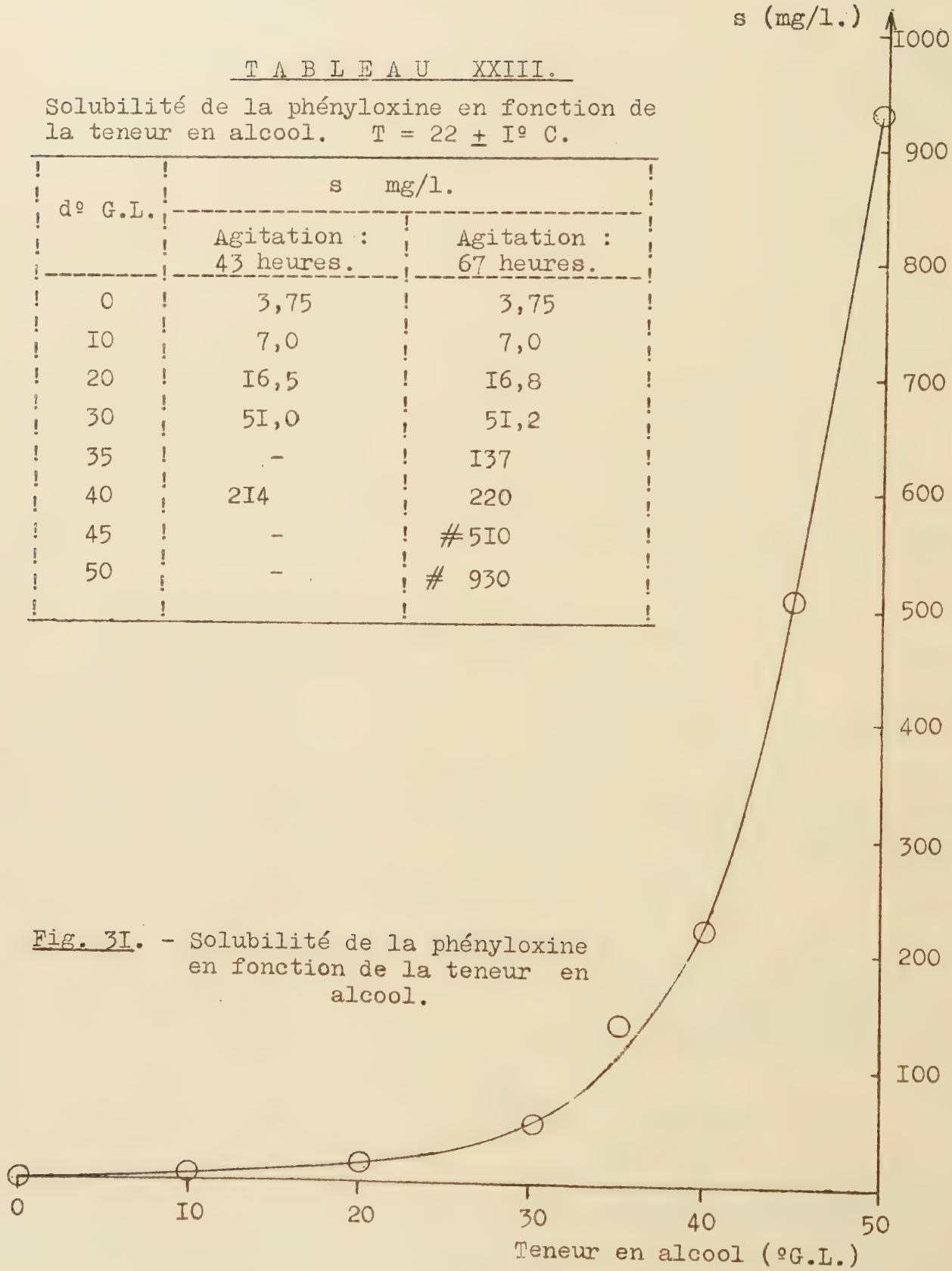


Fig. 3I. - Solubilité de la phényloxine en fonction de la teneur en alcool.

(où ε_a, ε_i et ε_b sont les coefficients d'extinction mesurés respectivement en milieu fortement acide, au voisinage du point isoélectrique et en milieu fortement basique) obtenues en admettant que les spectres à pH I 7 et I3 par exemple sont dus pratiquement aux formes H_2Ox^+, HOx et Ox^-, permettent de ramener à deux (K_I et K_2) le nombre de paramètres inconnus. Dès lors il suffira de deux mesures, (par exemple à pH 5 et IO $\longrightarrow$ ε_5 et ε_{IO}) pour pouvoir caluler les constantes de dissociation K_I et K_2 par les expressions approchées :

$$\begin{cases} K_I \# - IO^{-5} \cdot \dfrac{\varepsilon_5 - \varepsilon_{H_2Ox^+}}{\varepsilon_5 - \varepsilon_{HOx}} & (3a) \\[2ex] K_2 \# - IO^{-IO} \cdot \dfrac{\varepsilon_{IO} - \varepsilon_{HOx}}{\varepsilon_{IO} - \varepsilon_{Ox^-}} & (3b) \end{cases}$$

en procédant ensuite par itérations, comme l'a fait NÄSÄNEN (I73).

Une autre façon d'opérer consiste à déterminer les valeurs pH_I et pH_2 du pH pour lesquelles les termes :

$$- \frac{\varepsilon - \varepsilon_{H_2Ox^+}}{\varepsilon - \varepsilon_{HOx}} \quad \text{et} \quad - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{HOx}}{\varepsilon - \varepsilon_{Ox^-}}$$

des équations (3a) et (3b) sont égaux à l'unité, c'est-à-dire où l'on a :

$$\varepsilon_I = \frac{I}{2} (\varepsilon_{HOx} + \varepsilon_{H_2Ox^+}) \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = \frac{I}{2} (\varepsilon_{HOx} + \varepsilon_{Ox^-})$$

Au point de la courbe $\varepsilon = f$ (pH) (ou $d = \varepsilon . C = f$ (pH)) où le coefficient d'extinction ε_I (ou la densité $d_I = \varepsilon_I . C$) est la moyenne de ses valeurs en milieu fortement acide $\varepsilon \# \varepsilon_{H_2Ox^+}$ ou $d \# \varepsilon_{H_2Ox^+} . C$ et en milieu neutre

$$\varepsilon \# \varepsilon_{HOx} \quad \text{ou} \quad d = \varepsilon_{HOx} . C$$

l'équation (3a) s'écrit :

$$K_I \# [H^+]_I \quad \text{ou} \quad p K_I \# pH_I$$

De même, du côté alcalin, on aura $pK_2 \# pH_2$ au point où $\varepsilon_2 = \frac{1}{2} (\varepsilon_{HOx} + \varepsilon_{Ox^-})$. Notons que cette détermination graphique de pK_I et pK_2 (Méthode de STENSTRÖM & GOLDSMITH (I62).) est équivalente à l'emploi des équations (3a) et (3b) et comporte les mêmes approximations, mais ne permet pas d'améliorer la précision du résultat par des itérations.

La méthode de STENSTRÖM & GOLDSMITH a été appliquée à la mesure des constantes de dissociation de l'oxine par STONE & FRIEDMAN(131) et de divers dérivés substitués par PHILLIPS et ses collaborateurs (46), (49).

B. - Application à la phényloxine.

Les solutions que nous avons utilisées avaient une concentration uniforme : C = IO mg/l. en phényloxine ; une teneur en alcool de 20º G.L. était nécessaire (cf. § II) pour maintenir le réactif en solution quel que soit le pH.

Le tableau XXIV donne la composition et le pH des solutions utilisées, et les densités d_{270}, d_{285} et d_{340} mesurées respectivement à 270, 285 et 340 mμ.

* Composition des solutions : chaque solution comprenait :

- 20 ml. d'une solution à 50 mg/l. de phényloxine dans l'alcool absolu ;
- les volumes de solution tampon et d'acide ou de soude indiqués dans le tableau avec :

A = 50 ml. HCl N - KCl M,
B = 25 ml. solution aqueuse saturée de bitartrate de K,
C = IO ml. " " " "
D = 50 ml. H_2KPO_4 M/5
E = 50 ml. borax M/20,

- q.s. H_2O pour un volume total de IOO ml.

** pH mesuré : valeur arrondie du pH mesuré à l'électrode de verre ;

pH corrigé: les pH mesurés en milieu très alcalin (pH > 9,5 ont été corrigés en fonction de la concentration en ions Na^+ (cf. (I26), p. 325).

Pour toutes ces mesures la solution de référence contenait les mêmes constituants que la solution étudiée, moins la phényloxine.

La détermination graphique de pK_I et pK_2 a été faite sur les courbes obtenues en portant les densités à 270, 285 et 340 mμ en fonction du pH (fig. 32), compte non tenu des résultats douteux dans la zone de pH 7 à pH 8. Nous avons obtenu ainsi les valeurs suivantes de pK_I et pK_2 en milieu hydroalcoolique à 20º G.L. :

TABLEAU XXIV.

Composition des solutions.*	pH** mesuré	pH** corrigé	d_{270}	d_{285}	d_{340}
A -	0,40	-	0,748	I,650	0,6I2
B + IO ml. HCl N	I,IO	-	0,752	I,637	0,609
B 5 "	I,50	-	0,758	I,6I7	0,609
C 20,0 HCl N/IO	I,95	-	0,775	I,604	0,607
C 9,5 "	2,35	-	0,789	I,574	0,585
C 6,0 "	2,70	-	0,843	I,509	0,572
C 4,0 "	3,00	-	0,935	I,446	0,540
C 2,3 "	3,35	-	I,II5	I,26I	0,470
C I,2 "	3,65	-	I,307	I,094	0,4IO
B -	4,00	-	I,577	0,850	0,330
C 0,6 NaOH N/IO	4,30	-	I,730	0,687	0,258
C I,5 "	4,60	-	I,870	0,580	0,227
C 2,3 "	4,95	-	I,93	0,5IO	0,I96
C 2,8 "	5,30	-	I,985	0,475	0,I8I
D 4,2 "	5,85	-	I,995	0,480	0,I78
D 7,5 "	6,I5	-	I,98	0,490	-
D I5,0 "	6,40	-	I,985	0,492	0,I77
D 7,8 NaOH N/2	6,95	-	I,965	0,530	0,I74
D II,0 "	7,35	-	I,96	0,540	-
D I6,8 "	7,85	-	I,94	0,544	0,I66
E 4,0 HCl N	8,40	-	I,99	0,507	0,I76
E 2,7 "	9,00	-	I,9I5	0,573	0,I75
E I4,0 HCl N/IO	9,40	-	I,87	0,686	0,I7I
E I2,0 NaOH N/IO	9,85	9,90	I,757	0,865	0,I54
E 24,0 "	IO,20	IO,30	I,56I	I,005	0,I50
E 9,85 NaOH N/2	IO,45	IO,60	I,438	I,223	0,I37
E 7,5 "	IO,85	II,1	I,3I8	I,635	0,IO6
- 50 NaOH N	II,25	I3,7	I,207	I,905	0,088

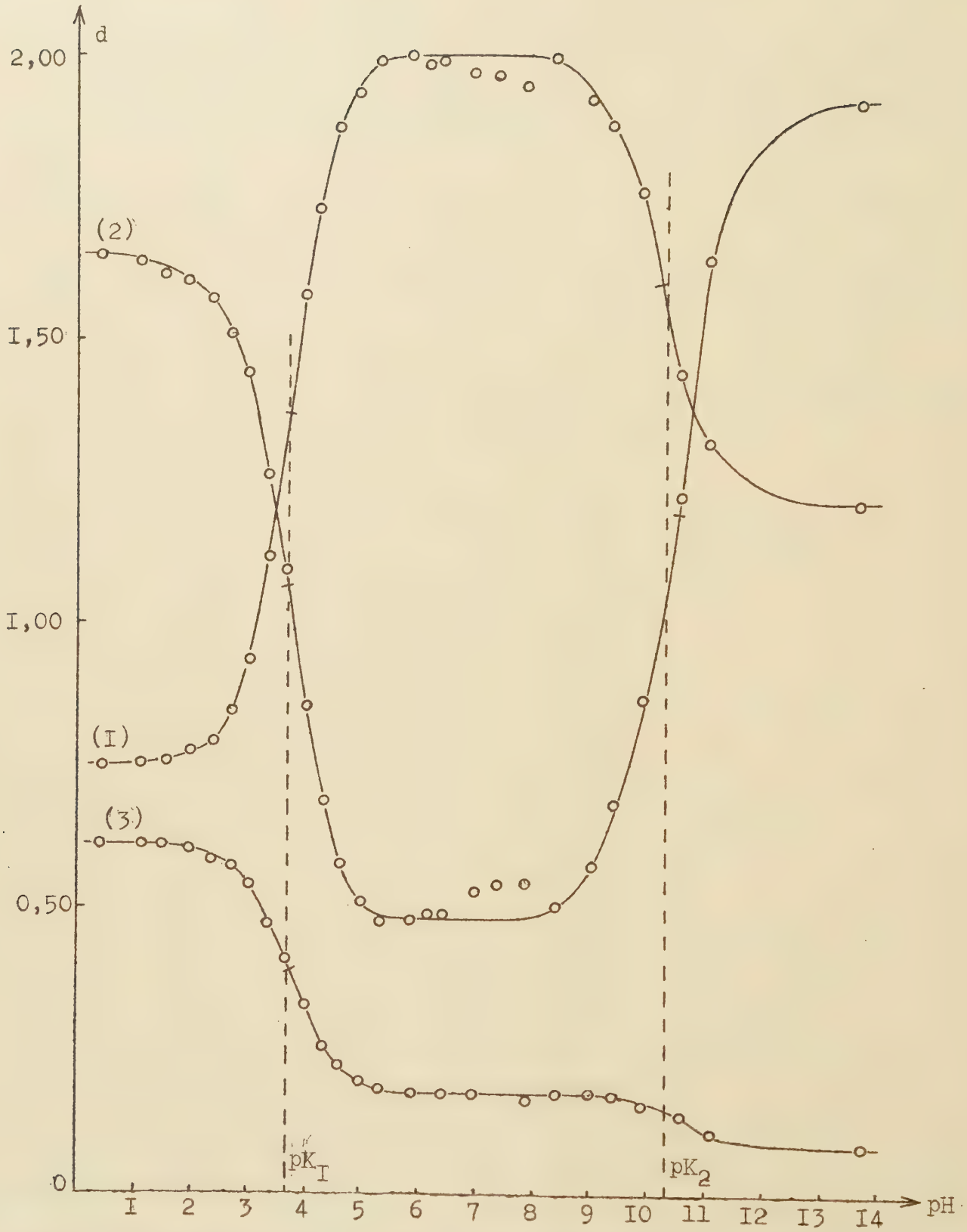


Figure 32. Phényloxine C = I0 mg/l. Milieu hydroalcoolique 20° G.L.
(I) : d_{270} (2) : d_{285} (3) : d_{340} en fonction du pH.

pK_I :	3,73	3,72	3,68	moyenne : 3,70
pK_2 :	I0,25	I0,55		moyenne : I0,4

Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles que nous avions mesurées par potentiométrie (Chap. III, § II) en milieu hydro-alcoolique à 45º G.L. soit : pK_I = 3,35 et pK_2 = 11,0. Il est en effet logique de trouver une valeur de pK_I plus grande et une valeur de pK_2 plus faible lorsque la concentration d'alcool a été diminuée puisque, nous l'avons signalé déjà pour l'oxine, la présence d'alcool fait reculer l'ionisation du réactif.

IV. - MESURES DE SOLUBILITES DE QUELQUES PHENYLOXINATES.

Nous avons suivi, pour ces essais de mesure de solubilité des phényloxinates, le même mode opératoire que pour la détermination de la solubilité de la phényloxine elle-même (§ II, A). A 50 ml. de la solution aqueuse saturée de phényloxinate (24 heures d'agitation) étaient ajoutés les volumes d'HCl N (I0 ml.) de bitartrate de K saturé (I0 ml.), d'alcool absolu (20 ml.) et d'eau (q.s.) pour faire I00 ml. Dans ces conditions (pH I,I5) le chélate est décomposé, et la densité optique mesurée (à 285 mμ) donne directement, à l'aide de la droite d'étalonnage (3), Fig. 27, établie précédemment (§ I, C), la solubilité σ du phényloxinate.

Nous avons obtenu ainsi les valeurs suivantes à 26-7º C :

Phényloxinate	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu
d_{285}	0,240	0,3I8	0,343	0,407	0,084
σ(mole/l.)	$0,68.I0^{-5}$	$0,90.I0^{-5}$	$0,97.I0^{-5}$	$I,I6.I0^{-5}$	$0,4.I0^{-6}$

Les produits ayant servi à préparer les solutions saturées ont été analysés thermogravimétriquement au chapitre IV ; leur composition était donc connue, et nous avons vérifié par le calcul que les valeurs de σ obtenues ne pouvaient pas s'expliquer par un éventuel excès de réactif précipité avec le chélate. Les solubilités trouvées pour les phényloxinates Zn, Pb, Cd et Ni sont du même ordre de grandeur, et trop voisines et peu précises pour mermettre d'en tirer des conclusions ; celle du phényloxinate de cuivre est nettement plus faible, ce qui s'explique par la stabilité ionique relativement grande des chélates du cuivre en général.

Il existe peu de mesures de solubilité des chélates. Citons cependant des résultats de PHILLIPS & PRICE (I35) pour les méthyl-2-oxinates de cuivre ($\sigma = 0,76.10^{-4}$ à pH 4,45) et de zinc ($\sigma = 0,079.10^{-4}$ à pH 6,3) qui semblent indiquer un même ordre de grandeur.

Nous pourrions, à partir des valeurs de σ , calculer des produits de solubilité par la relation

$$S = 4\,\sigma^3 . K_2^2 / [H^+]^2$$

valable au voisinage de la neutralité ; mais ces valeurs de S (de l'ordre de 10^{-20} à 10^{-25}) n'auraient guère de signification et ne feraient qu'ajouter à la somme des soi-disant produits de solubilité , dont le calcul repose sur des hypothèses, le plus souvent implicites, erronées ou en contradiction avec la définition de cette constante. Considérons en effet les équations et équilibres suivants pour un cation bivalent et une oxine :

$$MeOx_2 \rightleftharpoons MeOx^+ + Ox^- \qquad k_2 = \frac{[MeOx^+] . [Ox^-]}{[MeOx_2]}$$

$$MeOx^+ \rightleftharpoons Me^{2+} + Ox^- \qquad k_I = \frac{[Me^{2+}] . [Ox^-]}{[MeOx^+]}$$

$$k = k_I . k_2 = \frac{[Me^{2+}] . [Ox^-]^2}{[MeOx_2]} \qquad S = [Me^{2+}] . [Ox^-]^2 = k\,[MeOx_2]$$

$$\sigma = [MeOx_2] + [MeOx^+] + [Me^{2+}]$$

Dans un milieu donné, ou dans divers milieux tant que l'on peut admettre que la solubilité propre du chélate, soit $[MeOx_2]$ est constante, S a la signification précise d'une constante d'équilibre ionique ; son calcul implique donc la connaissance des concentrations des ions Ox^- et Me^{2+}.

Il est par conséquent, indispensable de tenir compte :

Iº/ - pour $[Ox^-]$, du pH et des constantes K_I et K_2, ainsi que de $[MeOx^+]$ - à moins que l'on n'ait vérifié que le processus de dissociation ne comportait pas de stade intermédiaire - et de $[MeOx_2]$;

2º/ - pour $[Me^{2+}]$, également des concentrations $[MeOx^+]$ en chélate I/I, et $[MeOx_2]$ en chélate 2/I. Il est possible, et même probable (cf.(I77)) que des complexes du type $MeOx^+$ puissent jouer un rôle important dans la solubilité - au moins dans certains domaines de pH.

Il semble qu'il pourrait y avoir là une explication de bon nombre de divergences - relativement importantes - entre les produits de solubilité de sources différentes. Aux remarques de BORREL ((4) pages II0-4) sur la prudence avec laquelle il faut envisager les possibilités d'un réactif tel que l'oxine en l'absence de données expérimentales suffisamment sûres et précises, nous pensons pouvoir ajouter une remarque sur les précautions à prendre pour la détermination et l'utilisation du produit de solubilité. Il semble que pour la pratique, des mesures même peu précises de la solubilité, seraient au moins aussi utiles que des valeurs douteuses du produit de solubilité. La discordance entre ces deux grandeurs et leur insuffisance, est particulièrement évidente dans le cas des complexons qui, par définition, donnent des chélates peu dissociés, quoique solubles.

CONCLUSIONS GENERALES .

La littérature abondante et variée concernant l'oxine et ses dérivés, dont nous avons donné un aperçu au chapitre I, fait à peine mention du dérivé α-phénylé. A cette phényl-2-oxine, nous avons consacré une série de recherches,qui, sans insister particulièrement sur les applications analytiques possibles de ce nouveau réactif, tendent à approfondir l'influence de la substitution sur les propriétés de la molécule d'oxine et de ses chélates. Grâce aux très nombreux résultats d'études antéririeures, récentes pour la plupart, auxquelles nous avons pu continuellement nous référer, il nous a été possible de comparer les propriétés de la phényloxine et des phényloxinates à celles de l'oxine, de ses autres dérivés substitués et des chélates métalliques correspondants.

De l'ensemble des questions qui ont été abordées et plus ou moins complètement résolues au cours de notre travail, nous dégagerons les grandes lignes par le résumé suivant :

A. - PROPRIETES DE LA PHENYLOXINE.

I°/ - Ayant successivement préparé ce réactif par trois méthodes, dont l'une n'avait encore pas été appliquée à la phényloxine, nous avons pu en confirmer le polymorphisme. Il nous est apparu que la nouvelle forme, fondant à 72° C, que nous avons obtenue, devait être la plus stable ; nous avons également précisé, au chapitre II, différentes caractéristiques physiques de ce composé.

2°/ - Nous avons étudié le micro-dosage de la phényloxine par deux méthodes :

a) La polarographie, en milieu alcalin (pH I2) permet de mesurer des concentrations allant de 10^{-3} à 10^{-5} mole/litre (Chapitre V, § II, B, 2°/),

b) Par spectrophotométrie ultraviolette il est possible d'apprécier jusqu'à 10^{-6} mole de phényloxine par litre (Chapitre VI, § I). Nous avons indiqué, dans chaque cas, les conditions opératoires et donné les droites d'étalonnage correspondates.

3°/ - La très faible solubilité de la phényloxine dans l'eau pure ($1,7.10^{-5}$ mole/litre) a ainsi pu être mesurée (Chap. VI, § II, A; cf. Chap. V, § II) ; cette faible solubilité nous a obligé souvent à opérer en milieu hydroalcoolique : nous avons déterminé, au chapitre VI, (§ II, B) comment varie la solubilité en fonction de la teneur en alcool jusqu'à 50° G.L.

4º/ - Des valeurs des constantes de dissociation K_I et K_2 de la phényloxine (considérée comme un diacide au sens de BRÖNSTED) ont été obtenues :

a) en milieu hydroalcoolique à 45º G.L. par la méthode potentiométrique (Chapitre III, § II, B),

b) en milieu hydroalcoolique à 20º G.L. par la méthode spectrophotométrique de STENSTRÖM & GOLDSMITH (Chapitre VI, § III).

Nous avons noté à cette occasion, l'influence sur les constantes de dissociation de la teneur du milieu en alcool (Chapitre III, § II, A ; et chapitre VI, § III).

5º/ - Les spectres d'absorption de l'ultraviolet par la phényloxine en solution dans le cyclohexane ou dans des milieux hydroalcooliques à 20º G.L. de différents pH ont été déterminés et discutés au chapitre VI (§ I).

6º/ - L'étude de la réduction polarographique de la phényloxine a fait l'objet du Chapitre V. Rappelons brièvement ici que les principaux points de cette étude concernent :

a) l'allure et l'interprétation des vagues obtenues à différents pH;

b) le processus de la réduction à pH I2, et le calcul du coefficient de diffusion;

c) la forme insolite et inexpliquée des vagues à pH I2, et l'action bien particulière d'une addition de gélatine (suppression d'une pré-vague d'adsorption et d'un pseudo-maximum, et modification de la pente de la vague de réduction).

B. - PROPRIETES DES PHENYLOXINATES.

Iº/ - Une étude potentiométrique de la précipitation des phényloxinates a été faite au Chapitre III (§ III) : nous avons tracé et interprété les courbes obtenues en suivant la neutralisation d'une solution (hydroalcoolique à 45º G.L.) contenant des quantités correspondantes du réactif et de divers cations ou anions ; les pH caractéristiques ont été notés, et leur signification discutée.

2º/ - A l'aide de la thermobalance, nous avons déterminé le nombre de molécules d'eau d'hydratation des phényloxinates ainsi que le domaine de stabilité thermique de cette eau, (Chapitre IV, § II et III) ; il ressort principalement de cette étude que le degré d'hydratation des phényl-2-oxinates est comparable à celui des méthyl-2-oxinates, mais que la stabilité est moindre. Nous avons pu à ce sujet,

noter l'influence du mode opératoire de précipitation sur le degré d'hydratation et même sur la stabilité des molécules d'eau (Chapitre IV, § I et § III, B).

3º/ - la thermogravimétrie nous a renseigné également sur la stabilité thermique des phényloxinates anhydres (Chapitre IV, § II et § III, C) ; celle-ci est en général supérieure à celle des méthyl-2-oxinates, mais inférieure à celle des oxinates.

4º/ - Quelques essais de mesure de la solubilité des phényloxinates dans l'eau sont décrits et discutés au chapitre VI (§ IV).

C. - OBSERVATIONS D'ORDRE PLUS GENERAL.

La confrontation de nos résultats avec ceux d'études antérieures nous a permis d'intéressantes observations dont voici l'essentiel :

Iº/ - Nous avons tenté de faire un rapprochement entre la stabilité thermique des chélates et leur stabilité ionique. (Chapitre IV, § III). Il a été observé pour les oxinates et méthyl-2-oxinates (résultats de BORREL & PARIS (I),(2),(4) et Chapitre IV, § III) et pour les phényloxinates (Chapitre IV, § II) que les stabilités thermiques, comme les stabilités ioniques,des chélates de différents cations, obéissent à un ordre donné. Selon une règle empirique que nous avons dégagée, un chélate serait d'autant moins résistant à la pyrolyse qu'il aurait une constante de stabilité ionique plus élevée. Il nous a paru possible d'interpréter une telle observation en faisant une hypothèse sur le mécanisme du début de la pyrolyse.

2º/ - A différentes reprises nous avons noté l'effet stérique du radical phényle. En particulier à l'occasion du comportement vis-à-vis de la phényloxine :

a) de Fe, qui donne des produits mal définis(Chapitre III, § III, C, 3º et Chap. IV, § II).

b) de Al, précipité par l'oxine, mais non par les dérivés α - substitués.

c) de Mg et Cr, qui ne donnent pas de chélate, alors que les méthyl-2-oxinates et oxinates correspondants existent.

3º/ - Enfin, nous avons mis en évidence l'effet du caractère acide du radical phényle.

a) sur la dissociation en milieu acide ou alcalin et en comparant nos valeurs de pK_I et pK_2 avec celles de l'oxine (Chapitre III, § III, B).

b) sur la réduction à l'électrode à gouttes de mercure. Au chapitre V (§ III) nous avons établi de façon semi-quantitative que la difficulté de la réduction polarographique croît avec la basicité de l'atome d'azote hétérocyclique. Ce résultat est à rapprocher de cette observation faite par MAURIN & PÂRIS (I78) que plus un mercaptan est acide, plus il est facilement oxydable.

Enfin, si ce travail ne comporte aucun essai d'application de la phényloxine à des problèmes d'analyse, il donne un certain nombre de renseignements utiles. Rappelons les principaux points :

a) La phényloxine est beaucoup moins soluble que l'oxine ou ses dérivés méthylés. Ceci ne constitue pas un obstacle majeur avec certaines techniques de précipitation (par exemple, par extraction).

b) L'introduction du groupement phényle sur l'oxine en modifie les caractéristiques ; mais il y a entre celle-ci et ses dérivés substitués un parallélisme de propriétés : ainsi pour les stabilités ioniques ou thermiques on retrouve les mêmes séries simplement décalées.

c) Comme effet sélectif, de nature stérique, du groupement phényle nous avons signalé la non-formation de chélates avec Al^{3+}, Mg^{2+} et Cr^{3+}.

De par la nature même du sujet de cette étude, nous ne saurions, pour terminer, donner une conclusion d'ensemble. Remarquons cependant, que nos diverses observations sur la phényloxine et les phényloxinates nous semblent devoir être intéressantes si l'on veut chercher à prévoir quelles pourront bien être les propriétés et les possibilités d'un nouveau produit résultant de l'introduction d'une substitution sur la molécule d'un agent de chélation déjà connu. Il se pourrait qu'ainsi soit simplifiée la recherche et la mise au point de réactifs nouveaux. Ce but nous a paru plus important que la simple étude des applications analytiques d'un produit peu connu, et c'est en ce sens surtout que nous espérons avoir apporté quelque contribution à la connaissance des agents de chélation et de leurs chélates, dont les applications se font de plus en plus nombreuses et variées.

BIBLIOGRAPHIE.

(I) M. BORREL & R. PÂRIS — Anal. Chim. Acta 4, 267-85 (I950).
(2) M. BORREL & R. PÂRIS — " " " 5, 573-85 (I95I).
(3) M. BORREL & R. PÂRIS — " " " 6, 389-99 (I952).
(4) M. BORREL — Thèse LYON, 30 Octobre I952.
(5) R. BERG — "Die analytische Verwendung von o-oxychinolin ("oxin") und seiner Derivate" ENKE, Stuttgart, I938.
(6) R. BERG — Z. anorg. allgem. Chem. 204, 208-I4 (I932).
(7) K. MATSUMARA — J. Am. Chem. Soc. 49, 8I0-8 (I927); 52, 4I64-5, et 4433-6 (I930), 53, I77-9 (I93I), 57, I24-8 (I935).
(8) T.N. GOSH et al. — J. Indian Chem. Soc. 2I, 352-4 et 354-6(I944) 22, 39-40 et 2I9-2I(I945)
(9) BREVETS SUISSES — Nos 229.982, 235.224, 235.225, 235.226.
ALLEMAND — Nº 556.324.
(I0) C. HOFFMANN, C.L. MASON — Bull. Soc. Chim.France I947,969-7I. Phytopathology 38, 740-5I (I948)
(11) R.N. SHREVE & R.B. BENNETT, — J. Am. Chem. Soc. 65, 2443-5 (I943).
(I2) A. ALBERT & D. MAGRATH, — Biochem. J. 4I, 53I-45 (I947).
(I3) G.A. ZENTMYER — Science I00, 294-5 (I944).
(I4) A. ALBERT, S.D. RUBBO, R.J. GOLDACRE et B.J. BALFOUR — Brit. J. Exptl. Path. 28, 69-87 (I947).
cf. référence (I03) — p. 499-5I0.
R. SHRAUFSTÄTTER — Z. Naturforsh. 5b, I90-5 (I950).
(I5) G. GUTZEIT & R. MONNIER — Helv. Chim. Acta I6, 233-8, 478-85, 485-6 (I933).
(I6) T. BOYD, E.F. DEGERING, & R.N. SHREVE — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I0, 606-8 (I938).
(I7) W. FRESENIUS — Z. anal. Chem. 96, 433-6 (I934).
(I8) a) J. MOLLAND — Arch. Math. Naturvidenskab 43, 67-I84 (I940).
b) J. MOLLAND — Tids. Kjemi Bergvesen I9, II9-I22 (I939), J. Am. Chem. Soc. 62, 54I-2 (I940).
(I9) S. ISHIMARU — J. Chem. Soc. Japan 55, 20I-I2(I934).
(20) T. MOELLER & D.E.JACKSON — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.22 I393-7 (I950).

(2I)	E. GASTINGER	Z. anal. Chem. I26, 373-82 (I944).
	T. MOELLER & A.J. COHEN	Anal. Chim. Acta 4, 3I6-2I (I950).
(22)	G. GUTZEIT & R. MONNIER	Helv. Chim. Acta I6, 239-40 (I933).
(23)	F. FEIGL & L. BAUMFELD	Anal. Chim. Acta 3, 83-8 (I949).
(24)	J.H. YOE	J. Am. Chem. Soc. 54, 4I39-43(I932).
	J.H. YOE & R.T. HALL	J. Am. Chem. Soc. 59, 872-9 (I937).
(25)	N.N. VOROZHTSOV, Jr. & A.T. TROSHCHENKO	J. Gen. Chem. U.R.S.S. 8, 43I-7 (I938).
(26)	B. WHEATLEY, L.C. CHENEY & S.B. BINKLEY	J. Am. Chem. Soc. 7I, 3795-7(I949).
(27)	B. MANDER-JONES & V.M. TRIKOJUS	J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 66, 300-I4 (I932).
	BUU-HOÏ, HIONG-KI-WEI & R. ROYER	Bull. Soc. Chim. France I2, 866-7I, (I945).
(28)	B.I. ARVENTI	Ann. Sci. Univ. Jassy Iº Pie, 23, 344-55 (I937).
(29)	K.W. ROSENMUND & G.KARST	Arch. Pharm. 279, I54-67 (I94I).
(30)	O. FISHER & C.A.WILLMACK	Ber. I7, 440-2 (I884).
(3I)	J. HERZFELD	Ber. I7, I550-3 (I884).
(32)	E. NOELTING & E. TRAUTMANN	Ber. 23, 3654-84 (I890).
(33)	L. GAUCHER	Bull. Acad. Méd. I09, I09-I4 (I933)
		Rev. Urol. Cut. Bruxelles 42, 525, (I938)
	A. MOREL, A. ROCHAIX, L. PERROT & M. MOUTOU	Compt. rend. Soc. biol. I22,III3-4, (I936)
(34)	A. BUSCH & W. KOENIGS	Ber. 23, 2679-88 (I890).
(35)	O. DOEBNER & W. von MILLER	Ber. I7, I698-I7I2 (I884).
(36)	O. WALLACH & M. WÜSTEN	Ber. I6, 2007-I0 (I883).
(37)	G. KOCHENDOERFER	D.R.P. Nº 6I3.066 (I0 Mai I935).
(38)	R.H.F. MANSKE, A.E. LEDINGHAM & W.R. ASHFORD	Can. J. Research 27F, 359-67 (I949).
(39)	C. ENGLER & A. BAUER	Ber. 22, 2I0-I2 (I889)
(40)	A.M. SA	Rev. assoc. Bioquim. Argentina I6, (Nº 64), 11-16 (I949).
(4I)	A.M. SA	Rev. assoc. Bioquim. Argentina I6, 7-I7 (I949)
	C.E. GIETZ & A.M. SA	Anales Assoc. Quim. Argentina 23, 45-57 (I935).
(42)	L.L. MERRITT, Jr. & J.K. WALKER	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I6,387-9 (I944)
(43)	J.F. FLAGG	"Organic reagents used in gravimetric and volumetric analysis" New York (I948).
(44)	H. IRVING, E.J. BUTLER & M.F. RING	J. Chem. Soc. I949, I489-98.

(45)	J.P. PHILLIPS, R.L. ELBINGER & L.L. MERRITT, Jr.	J. Am. Chem. Soc. 7I, 3986-8(I949).
(46)	J.P. PHILLIPS & L.L. MERRITT, Jr.	J. Am. Chem. Soc. 70, 4I0-1 (I948).
(47)	J.P. PHILLIPS & L.L. MERRITT, Jr.	J. Am. Chem. Soc. 7I, 3984-5(I949).
(48)	J.P. PHILLIPS, W.H. HUBER, J.W. CHUNG & L.L. MERRITT Jr.	J. Am. Chem. Soc. 73, 630-2 (I95I).
(49)	J.P. PHILLIPS	J. Am. Chem. Soc. 74, 552-3 (I952).
(50)	A. CASTIGLIONI	Ann. Chim. Applicata 29, 3I5-6(I939)
(5I)	F.L. HAHN & E. HARTLIEB	Z. anal. Chem. 7I, 225-35 (I927).
(52)	R. BERG	Pharm. Ztg. 7I, I542-3 (I926).
(53)	HOPKIN & WILLIAMS	"Réactifs organiques en analyse minérale", Dunod, I947, p. 84-86.
(54)	G. CHARLOT & D. BEZIER	"Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale", Masson & Cie, (I949), p. 23I-2.
(55)	R. FLECK, F.J. GREENANE & A.M. WARD	Analyst 59, 325-8 (I934).
(56)	W. POETHKE	Pharm. Zentralhalle 86, 2-I2 (I947)
(57)	D.M. GREENBERG, C.ANDERSON & E.V. TUFTS	J. Biol. Chem. 111, 56I-5 (I935).
	N.H. FURMAN & J.F.FLAGG	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I2, 738-40 (I940).
(58)	A. CASTIGLIONI	Ann.Chim. Applicata 25,236-40,(I935)
(59)	G.S. SMITH	Analyst 64, 577-80 (I939).
(60)	R. BELCHER	Anal. Chim. Acta 3, 578-88 (I949).
(6I)	J.P. PHILLIPS & S. PRICE	J. Am. Chem. Soc. 73, I875-6 (I95I).
(62)	I.A. ATANASIU & A.J. VELCULESCU	Z. anal. Chem. 97, I02-6 (I934)
	I. KITAJIMA	J. Chem. Soc. Japan, 55, 884-6(I934)
	G.F. SMITH & R.L. MAY	J. Am. Ceram. Soc. 22, 3I-3 (I939).
	F. SAVIOLI	Chimica e Industria (Milan) 29, 206-7 (I947).
(63)	G. DUYCKAERTS	Bull. Soc. Roy. Sci. Liège I8,I52-5 (I949).
	G. DUYCKAERTS & T. PITANCE	Proc. I Pol. Congr. 1, 5I-60 (I95I)
(64)	W.N. CARSON, Jr.	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 22 I565-8 (I950).
(65)	TH. DUPUIS	Anal. Chim. Acta 4, 472-4 (I950).
(66)	A.I. GENGRINOVICH	Farmatsiya 9, № 6, 5-I2 (I946). ibid, I0, № 2,23- 8 (I947).
(67)	L. GERBER, R.I. CLASSEN & C.S. BORUFF	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I4, 658-6I (I942).
(68)	J.P. NIELSEN	Ind. Eng. Chem.,Anal. Ed., 11, 649-5I (I939)
(69)	J.P. MEHLIG & C.J. DERNBACH	Chemist.Analyst 32, 80-3 (I943).

(70)	L.D. RASKIN	Zavodskaya Lab. 5, II29 (I936);
	L.D. RASKIN & I.F.DROZD	- ibid - 5, 807-8 (I936).
(7I)	J.P. PHILLIPS & F.J.O'HARA	Anal. Chem. 23, 535-6 (I95I).
(72)	W.A. HOUGH & J.B. FICKLEN	J. Am. Chem. Soc. 52, 4752-5(I930).
(73)	G. BECK	Mikrochemie ver mikrochim. Acta 38, I52-9 (I95I).
(74)	J.T. STOCK	Metallurgia 40, I79-80, 229-30(I949)
	A.A. ZANKO & L.I. PANTELEEVA	Zhur. Anal. Khim. 6, I09-I4 (I95I).
(75)	M. ISHIBASHI & T.FUJINAGA	Bull. Chem. Soc. Japan 23, 27-30, 229-32 (I950).
(76)	R. PRIBL & V. SEDLIAR	Chem. Listy 44, 200-4 (I950).
	R. PRIBL & M. MALAT	Coll. Trav. Chim. Tchéc. I5,I20-3I (I950)
	R. PRIBL & V. SEDLIAR	- ibid - I6, 69-79 (I95I).
(77)	H. GOTO & T. HIRAYAMA	J. Chem. Soc. Japan 73,656-8 (I952)
(78)	J.P. PHILLIPS, J.F. EMERY & H.P. PRICE	Anal. Chem. 24, I033-4 (I952).
(79)	T.D. PARKS & L. LYKKEN	Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed. 20,II02-6 (I948).
(80)	C.H.R. GENTRY & L.G. SHERRINGTON	Analyst 7I, 432-8 (I946).
(8I)	C.H.R. GENTRY & L.G. SHERRINGTON	- ibid 75, I7-2I (I950)
	J.L. KASSNER & M.A. OZIER	Anal. Chem. 23, I453-5 (I95I).
(82)	S.E. WIBERLEY & L.G. BASSET	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2I, 609-I2 (I949).
	M.M. RAINES & Y.A. LARIONOV	Zavodskaya Lab. I4, I000 (I948).
(83)	E. SUDO	J. Chem. Soc. Japan 72, 7I8-20; 8I7-20 (I95I).
(84)	TH. MOELLER	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I5 270-2 (I943).
(85)	TH. MOELLER & A.J. COHEN	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 22 686-90 (I950).
(86)	J.M. BACH	Anal. Asoc. Quim. Argentina 28 I08-11 (I940).
(87)	TH. MOELLER	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I5, 346- 9 (I943).
(88)	E.B. SANDELL	Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I9, 63 (I947).
(89)	J. WINKLER	Zeiss. Nachr. 4, 228-35 (I943).
	G. GORBACH & F. POHL	Mikrochemie ver Mikrochim. Acta 38, 258-67 (I95I).
	E. ABRAHAMCZIK	Mikrochemie ver Mikrochim. Acta 36/37, I04-I2 (I95I).
	cf. Référence (I03), p.45I et suivantes.	

(90) J. DABROWSKI & L. MARCHLEWSKI — Biochem. Ztg. 282, 387-9I (I935).
(9I) R. BERG, W. WOLKER & E.SKOPP — Mikrochem. I930, I8-22.
(92) P. PIGNARD — Bull.Soc.Chim.Biol. 32,40I-8 (I950)
(93) A.E. WILLSON — Anal. Chem. 23, 754-7 (I95I).
(94) W.T. HASKINS & G.W. LUTTERMOSER. — Anal. Chem. 23, 456-8 (I95I).
(95) R. CASTAGNOU & G. GAUCHER — Bull. trav. Soc. Pharm. Bordeaux 88, 98-I03 (I950).
(96) J. LAVOLLAY — Bull.Soc.Chim.Bio. I7,432-8 (I935)
(97) J.P. PHILLIPS — J. Am. Chem. Soc. 72, 3I59-6I(I950)
(98) L.B. HILLIARD & H. FREISER — Anal. Chem. 24, 752-4 (I952).
(99) H. ERLENMEYER & H. DAHN — Helv. Chim. Acta 22, I369-7I (I939)
(I00) F.M. SHEMYAKIN & E.S. MITSELOVSKII — Zhur. Anal. Khim. 3, 349-53 (I948).
(I0I) D.E. LASKOWSKI & W.C.McCRONE — Anal. Chem. 23, I579-82 (I95I).
(I02) Q. FERNANDO & J.P. PHILLIPS — Anal. Chem. 25, 8I9-20 (I953).
(I03) A.E. MARTELL & M. CALVIN — "Chemistry of the metal Chelate Compounds" New York (I952).
(I04) L. MacMASTER & W.M. BRUNER — J. Am. Chem. Soc. 57, I697-8 (I935).
(I05) H. JOHN & G. WEBER — J. prakt. Chemie 111, 83-99 (I925).
(I06) K. ZIEGLER & H. ZEISER — Ann. 485, I74-93 (I93I).
(I07) H. GILMAN, J.L. TOWLE & S.M. SPATZ — J. Am. Chem. Soc. 68, 20I7-9 (I946)
(I08) F. SORM & J. SICHER — Coll. Trav. Chim. Tchéc. I4, 33I-44 (I949).
(I09) H. GILMAN & G.C. GAINER — J. Am. Chem. Soc. 7I, 2327-8 (I949)
(II0) O. DÖBNER & H. FETTBACH — Ann. 28I, I-I5 (I894).
(III) K. ZIEGLER & H. COLONIUS — Ann. 479, I35-50 (I930).
(II2) G. WITTIG & M. LEO — Ber. 64, 2395-2405 (I93I).
(II3) H. GILMAN, E.A. ZOELLNER & W.M. SELBY — J. Am. Chem. Soc. 54, I957-62 (I932).
(II4) H. GILMAN & A.H. HAUBEIN — J. Am. Chem. Soc. 66, I5I5-6(I944).
(II5) O. DÖBNER & W.von MILLER — Ber. I6, I664-7 (I883).
(II6) K.N. CAMPBELL & I.J. SCHAFFNER — J. Am. Chem. Soc. 67, 86-9 (I945).
(II7) S. LACROIX — Anal. Chim. Acta 1, 260-90 (I947).
(II8) P.C. MARKUNAS & J.A.RIDDICK — Anal. Chem. 23, 337-9 (I95I).
(II9) R. BERG & E. BECKER — Ber. 73B, I72-3 (I940).
(I20) J.P. PHILLIPS, J.F. EMERY & G. FERNANDO — J. Am. Chem. Soc. 74, 5542-4(I952)
(I2I) G. CARONNA & B. SANSONE — Gazz. Chim. ital. 69, 24-8 (I939).
(I22) J.P. PHILLIPS & R.W. KEOWN — J. Am. Chem. Soc. 73,5483-4 (I95I).
(I23) H. & M. SHENKEL-RUDIN — Helv. Chim. Acta 27,I456-63(I944).
(I24) voir : J.J. PANOUSE — Compt. rend. 230, 846-8 (I950).
(I25) Q. FERNANDO, J.F. EMERY & J.P. PHILLIPS — J. Am. Chem. Soc. 75, I983-5(I953).

(I26) H. JÖRGENSEN — "Théorie, mesure et applications du pH", Dunod, Paris, I938.

(I27) N.A. IZMAILOV & T.F. FRANTSEVICH-ZABLUDOVSKAYA — Zhur. Obshchei Khim. I5, 283-93 (I945); I6, 50I-8 (I946).
N.A. IZMAILOV & A.M. ALEXANDROVA — ibid - I9, I403-I5 (I949).

(I28) W.H. BECK & W.F.K. WYNNE-JONES — J. Chimie-Physique 49, 97-I05(I952)

(I29) H. IRVING, J.A.D. STEWART & J.J. WILSON — J. Chem. Soc. I949, 2672-4.

(I30) L.E. MALEY & D.P. MELLOR — a) Nature I59, 370 (I947),
b) Austr. J. Sci. Research 2A, 92-II0 (I949).
c) - ibid - 579-94.

(I3I) K.G. STONE & L. FRIEDMAN — J. Am. Chem. Soc. 69, 209-11(I947).

(I32) I.M. KORENMAN — Zhur. Obshchei Khim. 2I, I96I-3, (I95I); cf. C.A. 47, 2575b.

(I33) F. JACCARD — Thèse - Genève (I949).

(I34) J.P. PHILLIPS & F.J.O'HARA — J. Am. Chem. Soc. 73, 583-5(I95I).

(I35) J.P. PHILLIPS & H.P. PRICE — J. Am. Chem. Soc. 73,44I4-5(I95I).

(I36) O. HACKL — Z. anal. Chem. I09, 9I-3 (I937).
E. TAYLOR-AUSTIN — Analyst 63, 7I0-2 (I938)
T. DUPUIS & C. DUVAL — Compt. rend. 227, 772-4 (I948) ; Anal. Chim. Acta 3, 345-52 (I949).

(I37) D.H. FREEMAN & F. LYONS — Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 74, 520-6 (I940).

(I38) E.B. SANDELL & D.C.SPINDLER — J. Am. Chem. Soc. 7I, 3806-8(I949).

(I39) P. JOB — Annales de Chimie [I0] 9, II3-203 (I928).

(I40) F. HEIN & H. REGLER — Naturwiss. 23, 320 (I935) ; Ber. 69B, I692-I702 (I936).

(I4I) J.J. FOX — J. Chem. Soc. 97, III9-25 (I9I0).

(I42) M. CALVIN & K.W. WILSON — J. Am. Chem. Soc. 67, 2003-7(I945).

(I43) H. FREISER, R.G. CHARLES & W.D. JOHNSTON — J. Am. Chem. Soc. 74, (I952)
a) I383-5; b) I385-7; c) 5239-42.

(I44) S. CHABEREK Jr., R.C. COURTNEY & A.E. MARTELL — J. Am. Chem. Soc. 74, (I952)
a) 5052-6 ; b) 5057-60 ;
c) 602I-5 ; d) 6228-3I ;
- ibid - 75, (I953)
e) 2I85-90; f) 2888-92.

(I45) C. SCHWARZENBACH & al. — Helv. Chim. Acta :
a) 30, I798-I804 (I947),
b) 3I, I029- 48 (I948),
c) 28, II33- 43 (I945);
d) 32, II75- 86 (I949);
e) 34, I492-I508 (I95I);
f) Nature I63, 723-4 (I949).

(I46) C.B. MONK / A. ALBERT — Trans. Faraday Soc. 47, 297-302 (I95I); Biochem.J. 46, Proc.of Soc.39(I950)

(I48) H. IRVING §R.J.P.WILLIAMS — Nature I62, 746-7 (I948).

(I47) M. CALVIN & N.C. MELCHIOR — J. Am. Chem. Soc. 70, 3270-5(I948)

(I49) G.A. CARLSON, J.P. Mac-REYNOLDS & F.H.VERHOEK — J. Am. Chem. Soc. 67, I334-9(I945).

(I50) L.L. MERRITT — Record Chem. Progress I0,59 (I949).

(I5I) J.T. STOCK — J. Chem. Soc. I949, I793-7.

(I52) J.T. STOCK — J. Chem. Soc. I949, 2470-2.

(I53) C. CARRUTHERS — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. I5, 4I2-4 (I943).

voir aussi :

J. PECH & O. MIKL dans : — Anal. Chem. 24, 9I5 (I952).

(I54) K.G. STONE & N.H. FURMAN — Ind.Eng. Chem., Anal. Ed. I6, 596-8 (I944).

(I55) J.T. STOCK — J. Chem. Soc. I949, 586-9.

(I56) J.T. STOCK — J. Chem. Soc. I944, 427-30.

(I57) J.T. STOCK — J. Chem. Soc. I949, 763-6.

(I58) D.J. CASIMIR & L.E.LYONS — J. Chem. Soc. I950, 783-6.

(I59) J.T. STOCK — Proc. I Pol. Congr. I, 37I (I95I).

(I60) E. KNOBLOCH — Coll. Trav. Chim. Tchéc. I2, 407-2I (I947).

(I6I) R. BRDICKA — Z. Electrochem. 48, 278, (I942); cf.(I65), p. 256.

(I62) W. STENSTRÖM & N.GOLDSMITH — J. Phys. Chem. 30, I683-7 (I926).

(I63) P. SOUCHAY & S. SER — J. Chimie-Physique 49, C I72-82 (I952).

(I64) J.PECH — Coll. Trav. Chim. Tchéc. 6, I26, (I934).

(I65) I.M. KOLTHOFF & J.J. LINGANE — "Polarography" Interscience Pub. INC. New York - 2º Ed. (I952).

(I66) R. BRDICKA et al. — Coll. Trav. Chim. Tchéc. I2, I38, 2I2, 337 (I947).

cf. P. SOUCHAY — Bull. Soc. Chim. France I6D, 97-I07, (I949), et référence (I63).

(I67) Q. FERNANDO & J.P.PHILLIPS — J. Am. Chem. Soc. 74, 3I03-4 (I952)

(I68) J.P.PHILLIPS & Q.FERNANDO — J. Am. Chem. Soc. 74, 4459-60(I952)

(I69) M. SHIKATA & I. TACHI — J. Chem. Soc.Japan 53, 834-9 (I932); Coll.Trav. Chim. Tchéc. I0, 368-79 (I938).

(I70) L.E. LYONS — Research 2, 587 (I949); cf. Anal. Chem. 24, 38 (I952).

(I7I) R.W. BROCKMAN & D.E.PEARSON — J. Am. Chem. Soc. 74, 4I28-9 (I952)
R.W. BROCKMAN — Thèse, Vanderbilt (I95I)
(I72) L.P. HAMMETT — "Physical Organic Chemistry" McGrand-Hill New York (I940) Ch. VII.
(I73) R. NÄSÄNEN, P. LUMME & A.L. MUKULA — Acta Chem. Scand. 5, II99-I208 (I95I).
(I74) R. NÄSÄNEN,& A. EKMAN — Acta Chem. Scand. 6, I384-90, (I952).
(I75) F.L. HAHN & K. VIEWEG — Z. anal. Chem. 7I, I22-30(I927)
(I76) G.W. EWING & E.A. STECK — J. Am. Chem. Soc. 68, 2I8I-7 (I946).
(I77) R. NÄSÄNEN & U. PENTTINEN — Acta Chem. Scand. 6, 837-43 (I952)
(I78) J. MAURIN & R. PÂRIS — J. Chimie-Physique 48, C 30-36, C 37-4I (I952).
J. MAURIN — Thèse - LYON - I5/I0/I953.

TABLE des MATIERES.

Page :

INTRODUCTION I

CHAPITRE I.

GENERALITES SUR LES DERIVES SUBSTITUES DE L'OXINE 5

I. - LES DERIVES SUBSTITUES DE L'OXINE 5

II. - REVUE DES METHODES ANALYTIQUES UTILISANT L'OXINE ET SES DERIVES 7

A - Méthodes gravimétriques 7
B - Méthodes volumétriques 8
C - Méthodes colorimétriques I0
D - Polarographie 11

CHAPITRE II.

PREPARATION ET PROPRIETES DE LA PHENYL-2-OXINE I3

I. - PREPARATION DES ALCOYL- et ARYL- OXINES I3

A - Synthèse du noyau I3
B - Méthodes de substitution I4

II. - PREPARATION DE LA PHENYL-2-OXINE I6

Polymorphie de la phényloxine I8

III.- PROPRIETES DE LA PHENYLOXINE 2I

CHAPITRE III.

ETUDE POTENTIOMETRIQUE 23

I. - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE 23

A - Appareillage - Mesure des f.e.m. - Etalonnage de l'électrode 23

B - Mode opératoire - Emploi de l'alcool..... 25

II. - COURBES DE NEUTRALISATION DE LA PHENYLOXINE 27

A - Effet de l'alcool sur les constantes de dissociation de l'oxine 27

B - Courbe de neutralisation de la phényloxine 28

Page :

III. - COURBES DE PRECIPITATION DES PHENYLOXINATES 32

A - Mode opératoire 32
B - Allure et interprétation des courbes 32
C - Résultats 36

1º/ Action de la phényloxine sur Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+} et Cu^{2+}.... 36

2º/ Cas particulier de Al^{3+}, Mg^{2+} et Cr^{3+}... 41

3º/ Action de la phényloxine sur Fe^{2+} et Fe^{3+} 42

4º/ Action de la phényloxine sur MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} et VO_3^{-}..... 45

CHAPITRE IV.

ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES PHENYLOXINATES 49

I. - MODE OPERATOIRE 49

II. - RESULTATS 50

III. - DISCUSSION 56

A - Nombre de molécules d'eau 57
B - Stabilité des molécules d'eau 59
C - Stabilité des chélates anhydres 61

CHAPITRE V.

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA REDUCTION DE LA PHENYLOXINE 67

I. - BREF RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA POLAROGRAPHIE DE L'OXINE ET DE SES DERIVES 67

II. - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA PHENYLOXINE (Partie expérimentale)..... 68

A - Milieu hydroalcoolique, tampon ammoniacal..... 68
B - Milieu aqueux 72

1º/ Milieu acide 72
2º/ Milieu alcalin 73

III. - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA PHENYLOXINE : DISCUSSION..... 82

Page :

CHAPITRE VI.

SPECTRES D'ABSORPTION DE LA PHENYLOXINE DANS L'ULTRA-VIOLET 93

I. - SPECTRES D'ABSORPTION DANS DIFFERENTS SOLVANTS... 93

A - Spectre dans le cyclohexane 93
B - Milieu hydroalcoolique 97
C - Courbes d'absorption en fonction du pH I00

II. - SOLUBILITE DE LA PHENYLOXINE I05

A - Solubilité dans l'eau I06
B - Solubilité en milieu hydroalcoolique neutre;. I07

III. - MESURE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DE LA PHENYLOXINE I07

A - Méthode I07
B - Application II0

IV. - MESURES DE SOLUBILITE DE QUELQUES PHENYLOXINATES II3

CONCLUSIONS GENERALES II7

BIBLIOGRAPHIE I2I

TABLE DES MATIERES I29

----------oooOooo----------
------=ooo=------
o

D E U X I E M E T H E S E .

----ooOoo----

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

----ooOoo----

APPLICATIONS RECENTES DES ECHANGEURS

D'IONS DANS LE DOMAINE DES SEPARATIONS

DE METAUX.

----oOo----

Vu :

Les Membres du Jury,

M.M. M. PRETTRE

R. PÂRIS

J. COLONGE.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le I6 Janvier I954.

Le Recteur,
Président du Conseil de
l'Université,

A. ALLIX.